

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 2000112072 A

(43) Date of publication of application: 21.04.00

(51) Int. Cl

G03C 1/498

(21) Application number: 10292857

(71) Applicant: FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22) Date of filing: 30.09.98

(72) Inventor: ITO TADASHI

(54) HEAT-DEVELOPABLE PHOTOSENSITIVE MATERIAL

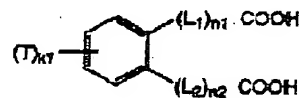
0-30.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a heat-developable photosensitive material giving an image having a low fog and a high maximum density and less liable to the rise of fog in preservation by using a latex of a specified polymer, holding a specified organic acid compound and a nucleus forming agent on a side with an image forming layer and specifying the pH of the film surface on the image forming layer side.

SOLUTION: A latex of a polymer having -30 to +40°C glass transition temperature is used as 50 wt.% of the binder of an image forming layer containing a nonphotosensitive silver salt and a photosensitive silver halide. At least one organic acid compound of the formula and a nucleus forming agent are held on a side with the image forming layer and the pH of the film surface on the image forming layer side is 26. In the formula, T is a monovalent substituent, k1 is an integer of 0-4, in the case of $k1 \geq 2$, plural symbols T may bond to each other to form a ring, each of L1 and L2 is a combining group and each of n1 and n2 is an integer of



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-112072

(P2000-112072A)

(43) 公開日 平成12年4月21日 (2000.4.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	キーワード (参考)
G 0 3 C 1/498	5 0 4 5 0 2	G 0 3 C 1/498	5 0 4 2 H 1 2 3 5 0 2

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 44 頁)

(21) 出願番号 特願平10-292857

(22) 出願日 平成10年9月30日 (1998.9.30)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中根210番地

(72) 発明者 伊藤 忠

神奈川県南足柄市中根210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 100082865

弁理士 石井 陽一

Fターム (参考) 2H123 AB00 AB03 AB23 AB28 BA00

BA12 BA14 BA47 BB00 BB27

BB31 CB00 CB03

(54) 【発明の名称】 熱現像感光材料

(57) 【要約】

【課題】 硬調感材としての性能に優れ、保存性が良好な熱現像感光材料を提供する。

【解決手段】 非感光性銅塩および感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層の主バインダーとして、ガラス転移温度-30℃以上40℃以下のポリマーのラテックスが用いられ、支持体に対して画像形成層側の層に特定構造のフタル酸誘導体と造核剤とを含有させ、画像形成層側の膜面pHを6以下にする。

(2)

特開2000-112072

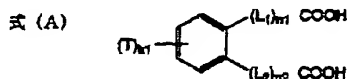
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に非感光性銀塩、感光性ハロゲン化銀およびバインダーを有する熱現像感光材料において、

非感光性銀塩および感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層のバインダーの50重量%以上としてガラス転移温度-30℃以上40℃以下のポリマーのラテックスが用いられ、かつ画像形成層を有する側に下記式(A)で表される有機酸化合物を少なくとも一種および造核剤を有し、画像形成層側の膜面pHが6以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

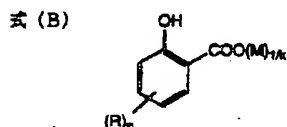
【化1】



【式(A)中、Tは1価の置換基を表し、 k_1 は0以上4以下の整数を表す。 $k_1=0$ はすべて水素原子であることを表し、 $k_1 \geq 2$ の場合、複数のTはそれぞれ同一であっても異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。 L_1 および L_2 は連結基を表す。 n_1 および n_2 は0以上30以下の整数を表す。】

【請求項2】 画像形成層を有する側に、さらに下記式(B)で表される化合物を少なくとも一種有する請求項1の熱現像感光材料。

【化2】

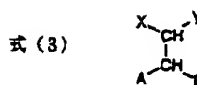
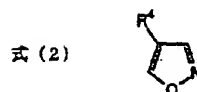
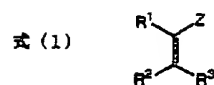


【式(B)中、Mは水素原子またはk価の陽イオンを表し、kは1以上の整数を表す。Rは置換基を表し、nは1~4の整数であり、 $n \geq 2$ の場合複数のRは同一であっても異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。】

【請求項3】 膜面pHの調節に少なくともアンモニアを用いる請求項1または2の熱現像感光材料。

【請求項4】 造核剤が下記式(1)で表される置換アルケン誘導体、下記式(2)で表される置換イソオキサゾール誘導体、および下記式(3)で表される特定のエステル化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物である請求項1~3のいずれかの熱現像感光材料。

【化3】



【式(1)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において R^1 とZ、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 、および R^3 とZは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式(2)において R^4 は、置換基を表す。式(3)において、XおよびYは、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、AおよびBはそれぞれ独立にアルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基またはヘテロ環アミノ基を表す。式(3)においてXとY、およびAとBは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。】

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は熱現像感光材料に関するものであり、特に写真製版用に適したスキャナー、イメージセッター用熱現像感光材料に関し、さらに詳しくは、カブリが低く、 D_{max} （最高濃度）が高く、かつ保存時のカブリの上昇の少ない画像を得ることが可能な写真製版用熱現像感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 支持体上に感光性層を有し、画像露光することで画像形成を行う感光材料は、数多く知られている。それらの中でも、環境保全や画像形成手段が簡易化できるシステムとして、熱現像により画像を形成する技術が挙げられる。

【0003】 近年写真製版分野において環境保全、省スペースの観点から処理廃液の減量が強く望まれている。そこで、レーザー・スキャナーまたはレーザー・イメージセッターにより効率的に露光させることができ、高解像度および鮮鋭さを有する鮮明な黒色画像を形成することができる写真製版用途の熱現像感光材料に関する技術が必要とされている。これら熱現像感光材料では、溶液系処理化学薬品の使用をなくし、より簡単で環境を損なわない熱現像処理システムを顧客に対して供給することができる。

【0004】 熱現像により画像を形成する方法は、例えばば米国特許第3,152,904号、同3,457,075号、およびD.

(3)

特開2000-112072

3

4

モーガン (Morgan) と B. シェリー (Shely) による「熱によって処理される銀システム (Thermally Processed Silver Systems) A」(イメージング・プロセス・アンド・マテリアルズ (Imaging Processes and Materials) Neblette 第8版、スタージ (Sturge)、V. ウォールワース (Walworth)、A. シェップ (Shepp) 編集、第2頁、1969年) に記載されている。このような感光材料は、還元可能な非感光性の銀源 (例えば有機銀塩)、触媒活性量の光触媒 (例えばハロゲン化銀)、および銀の還元剤を通常有機バインダーマトリックス中に分散した状態で含有している。感光材料は常温で安定であるが、露光後高温 (例えば、80℃以上) に加熱した場合に、還元可能な銀源 (酸化剤として機能する) と還元剤との間の酸化還元反応を通じて銀を生成する。この酸化還元反応は露光で発生した潜像の触媒作用によって促進される。露光領域中の還元可能な銀塩の反応によって生成した銀は黒色画像を提供し、これは非露光領域と対照をなし、画像の形成がなされる。

【0005】また、従来から前記熱現像感光材料は知られているが、これらの多くはトルエン、メチルエチルケトン (MEK)、メタノールなどの有機溶剤を溶媒とする塗布液を塗布することにより感光性層を形成している。有機溶剤を溶媒として用いることは、製造工程での人体への悪影響だけでなく溶剤の回収その他のためコスト上も不利である。

【0006】そこでこのような心配のない水溶性の塗布液を用いて感光性層 (以降「水系感光性層」ともいう。) を形成する方法が考えられている。例えば特開昭49-52626号、特開昭53-116144号などにはゼラチンをバインダーとする例が記載されている。また特開昭50-151138号にはポリビニルアルコールをバインダーとする例が記載されている。

【0007】さらに特開昭60-61747号にはゼラチンとポリビニルアルコールを併用した例が記載されている。これ以外の例として特開昭58-28737号には水溶性ポリビニルアセタールをバインダーとする感光性層の例が記載されている。

【0008】確かにこのようなバインダーを用いると水溶性の塗布液を用いて感光層を形成することができ環境面、コスト面のメリットは大きい。

【0009】しかしながら、ゼラチン、ポリビニルアルコール、水溶性ポリアセタールなどのポリマーをバインダーとして用いると、有機銀塩との相溶性が悪く、塗布面質上実用に耐える塗布物が得られないばかりでなく、現像部の銀色調が本来好ましいとされる黒色からかけ離れた茶色や黄色になったり、露光部の黒化濃度が低く未露光部の濃度が高い等商品価値の著しく損なわれたものしか得られなかった。

【0010】欧州特許762,196号、特開平9-90550号公報等に熱現像感光材料に用いる感光性ハロゲン化銀粒子に

第VII族またはVIII族 (7~10族) の金属イオンまたは金属錯体イオンを含有させること、および感光材料中にヒドラジン誘導体を含有させて高コントラストな写真特性を得ることができることが開示されている。しかし、前述の水溶性の塗布液で用いるバインダーとヒドラジンのような造核剤を併用すると、高コントラストな画像を得ることができるが、同時にカブリが生じやすく、特に保存時のカブリの上昇が大きいという問題があった。

【0011】そこで、カブリが低く、Dmax (最高濃度) が高く、かつ保存時のカブリの上昇の少ない画像を得ることが可能で、環境面・コスト面で有利な熱現像感光材料を提供する技術が望まれていた。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の解決しようとする第一の課題は、特に写真製版用、特にスクリーン、イメージセッター用として、カブリが低く、Dmax (最高濃度) が高く、かつ保存時のカブリの上昇の少ない画像を得ることが可能な熱現像感光材料を提供することにある。さらに、本発明の解決しようとする第二の課題は環境面・コスト面で有利な水系塗布可能な熱現像感光材料を提供することにある。

【0013】

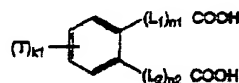
【課題を解決するための手段】この課題は下記手段によって達成された。

(1) 支持体上に非感光性銀塩、感光性ハロゲン化銀およびバインダーを有する熱現像感光材料において、非感光性銀塩および感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層のバインダーの50重量%以上としてガラス転移温度-30℃以上40℃以下のポリマーのラテックスが用いられ、かつ画像形成層を有する側に下記式 (A) で表される有機酸化合物を少なくとも一種および造核剤を有し、画像形成層側の膜面pHが6以下であることを特徴とする熱現像感光材料。

【0014】

【化4】

式 (A)



【0015】[式 (A) 中、Tは1価の置換基を表し、k1は0以上4以下の整数を表す。k1=0はすべて水素原子であることを表し、k1≧2の場合、複数のTはそれぞれ同一であっても異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。L1およびL2は連結基を表す。n1およびn2は0以上30以下の整数を表す。]

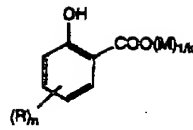
(2) 画像形成層を有する側に、さらに下記式 (B) で表される化合物を少なくとも一種有する上記 (1) の熱現像感光材料。

【0016】

5

【化5】

式(B)



【0017】【式(B)中、Mは水素原子またはk価の陽イオンを表し、kは1以上の整数を表す。Rは置換基を表し、nは1~4の整数であり、 $n \geq 2$ の場合複数のRは同一であっても異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。】

(3) 膜面pHの調節に少なくともアンモニアを用いる上記(1)または(2)の熱現像感光材料。

(4) 造核剤が下記式(1)で表される置換アルケン誘導体、下記式(2)で表される置換イソオキサゾール誘導体、および下記式(3)で表される特定のアセタール化合物から選ばれる少なくとも一種の化合物である上記

(1)~(3)のいずれかの熱現像感光材料。

【0018】

【化6】

式(1)



式(2)



式(3)



【0019】【式(1)において、R¹、R²およびR³は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、Zは電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)においてR¹とZ、R²とR³、R¹とR²、およびR³とZは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式(2)においてR⁴は、置換基を表す。式(3)において、XおよびYは、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、AおよびBはそれぞれ独立にアルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基またはヘテロ環アミノ基を表す。式(3)においてXとY、およびAとBは、それぞれ互いに結合して環状構造を形成していてもよい。】

【0020】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳細に説明する。本発明の熱現像感光材料は、非感光性銀塩および感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層の主バインダーとして環境面・コスト面で有利な水系塗布が可能で、かつ良好な写真性能を可能にするガラス転移温度-30℃以上

(4)

特開2000-112072

6

40℃以下のポリマーのラテックスが用いられたものである。このような感光材料において、式(A)で表される有機酸化合物と造核剤とを含有させ、かつ画像形成層側の膜面pHを6.0以下とすることによって、硬調感材としての性能が良好になり、かつ保存による性能の変化が防止できる。このような効果は、さらに、式(B)で表される化合物を併用し、膜面pHの調節用のアルカリ剤としてアンモニアを用いることによって向上する。

【0021】本発明に非感光性銀塩として用いることのできる有機銀塩は、光に対して比較的安定であるが、露光された光触媒(感光性ハロゲン化銀の潜像など)および還元剤の存在下で、80℃或いはそれ以上に加熱された場合に銀画像を形成する銀塩である。有機銀塩は銀イオンを還元できる源を含む任意の有機物質であってよい。有機酸の銀塩、特に(炭素数が10~30、好ましくは15~28の)長鎖脂肪酸カルボン酸の銀塩が好ましい。配位子が4.0~10.0の範囲の錯安定度定数を有する有機または無機銀塩の錯体も好ましい。銀供給物質は、好ましくは画像形成層の約5~70重量%を構成することができる。好ましい有機銀塩はカルボキシル基を有する有機化合物の銀塩を含む。これらの例は、脂肪酸カルボン酸の銀塩および芳香族カルボン酸の銀塩を含むがこれらに限定されることはない。脂肪酸カルボン酸の銀塩の好ましい例としては、ベヘン酸銀、アラキジン酸銀、ステアリン酸銀、オレイン酸銀、ラウリン酸銀、カブロン酸銀、ミリスチン酸銀、パルミチン酸銀、マレイン酸銀、フマル酸銀、酒石酸銀、リノール酸銀、酪酸銀および樟腦酸銀、これらの混合物などを含む。

【0022】本発明においては、上記に挙げられる有機銀塩ないしは有機酸銀の混合物の中でも、ベヘン酸銀含有率85モル%以上の有機酸銀を用いることが好ましく、95モル%以上がさらに好ましい。ここでベヘン酸銀含有率とは、使用する有機酸銀に対するベヘン酸銀のモル分率を示す。本発明に用いる有機酸銀中に含まれるベヘン酸銀以外の有機酸銀としては上記に挙げた物を好ましく用いることができる。

【0023】本発明に好ましく用いられる有機酸銀は、上記に示した有機酸のアルカリ金属塩(Na塩、K塩、Li塩等が挙げられる)溶液または懸濁液と硝酸銀を反応させることで調製される。本発明の有機酸アルカリ金属塩は、上記有機酸をアルカリ処理することによって得られる。本発明の有機酸銀は任意の好適な容器中で回文式または連続式で行うことができる。反応容器中の攪拌は粒子の要求される特性によって任意の攪拌方法で攪拌することができる。有機酸銀の調製法としては、有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液の入った反応容器に硝酸銀水溶液を徐々にあるいは急激に添加する方法、硝酸銀水溶液の入った反応容器に予め調製した有機酸アルカリ金属塩溶液あるいは懸濁液を徐々にあるいは急激に添加する方法、予め調製した硝酸銀水溶液および有機

(5)

特開2000-112072

7

8

酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法のいずれもが好ましく用いることができる。

【0024】硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は調製する有機銀塩の粒子サイズの制御のために任意の濃度の物を用いることができ、また任意の添加速度で添加することができる。硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液の添加方法としては、添加速度一定で添加する方法、任意の時間間数による加速添加法あるいは減速添加法にて添加することができ、また反応液に対し、液面に添加してもよく、また液中に添加してもよい。予め調製した硝酸銀水溶液および有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液を反応容器中に同時に添加する方法の場合には、硝酸銀水溶液あるいは有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液のいずれかを先行させて添加することもできるが、硝酸銀水溶液を先行させて添加することが好ましい。先行度としては総添加量の0から50vol%が好ましく、0から25vol%が特に好ましい。また特開平9-127643号公報等に記載のように反応中の反応液のpHないしは銀電位を制御しながら添加する方法も好ましく用いることができる。

【0025】添加される硝酸銀水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は粒子の要求される特性によりpHを調整することができる。pH調整のために任意の酸やアルカリを添加することができる。また、粒子の要求される特性により、例えば調整する有機銀塩の粒子サイズの制御のため反応容器中の温度を任意に設定することができるが、添加される硝酸銀水溶液や有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液も任意の温度に調整することができる。有機酸アルカリ金属塩溶液または懸濁液は液の流動性を確保するために、50℃以上に加熱保温することが好ましい。

【0026】本発明に用いる有機銀塩は第3アルコールの存在下で調製されることが好ましい。第3アルコールとしては好ましくは総炭素数15以下の物が好ましく、10以下が特に好ましい。好ましい第3アルコールの例としては、tert-ブタノール等が挙げられるが、本発明はこれに限定されない。

【0027】本発明に用いられる第3アルコールの添加時期は有機銀調整時のいずれのタイミングでも良いが、有機酸アルカリ金属塩の調製時に添加して、有機酸アルカリ金属塩を溶解して用いることが好ましい。また、本発明の第3アルコールの使用量は有機銀調整時の溶媒としてのH₂Oに対して重量比で0.01~10の範囲で任意に使用することができるが、0.03~1の範囲が好ましい。

【0028】本発明に用いることができる有機銀塩の形状としては特に制限はないが、短軸と長軸を有する針状結晶が好ましい。本発明においては短軸0.01μm以上0.2

0μm以下、長軸0.10μm以上5.0μm以下が好ましく、短軸0.01μm以上0.15μm以下、長軸0.10μm以上4.0μm以下がより好ましい。有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。単分散とは短軸、長軸それぞれの長さの標準偏差を短軸、長軸それぞれで割った値の100分率が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。単分散性を測定する別の方法として、有機銀塩の体積加重平均直径の標準偏差を求める方法があり、体積加重平均直径で割った値の百分率(変動係数)が好ましくは100%以下、より好ましくは80%以下、更に好ましくは50%以下である。測定方法としては例えば液中に分散した有機銀塩にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ(体積加重平均直径)から求めることができる。

【0029】本発明に用いることのできる有機銀塩は、好ましくは脱塩をすることができる。脱塩を行う方法としては特に制限はなく公知の方法を用いることができるが、遠心濾過、吸引濾過、限外濾過、凝集法によるフロック形成水洗等の公知の濾過方法を好ましく用いることができる。

【0030】本発明では、高S/Nで、粒子サイズが小さく、凝集のない有機銀塩固体分散物を得る目的で、画像形成媒体である有機銀塩を含み、かつ感光性銀塩を実質的に含まない水分散液を高速流に変換した後、圧力降下させる分散法を用いることが好ましい。

【0031】そして、このような工程を経た後に、感光性銀塩水溶液と混合して感光性画像形成媒体塗布液を製造する。このような塗布液を用いて熱現像感光材料を作製するとヘイズが低く、低カブリで高感度の熱現像感光材料が得られる。これに対し、高圧、高速流に変換して分散する時に、感光性銀塩を共存させると、カブリが上昇し、感度が著しく低下する。また、分散媒として水ではなく、有機溶剤を用いると、ヘイズが高くなり、カブリが上昇し、感度が低下しやすくなる。一方、感光性銀塩水溶液を混合する方法にかえて、分散液中の有機銀塩の一部を感光性銀塩に変換するコンバージョン法を用いると感度が低下する。

【0032】上記において、高圧、高速流に変換して分散される水分散液は、実質的に感光性銀塩を含まないものであり、その含有量は非感光性の有機銀塩に対して0.1モル%以下であり、積極的な感光性銀塩の添加は行わないものである。

【0033】本発明において、上記のような分散法を実施するのに用いられる固体分散装置およびその技術については、例えば『分散系レオロジーと分散化技術』(梶内俊夫、薄井洋基 著、1991、信山社出版(株)、p357~p403)、『化学工学の進歩第24集』(社団法人 化学

工学会東海支部 編、1990、積善館、p184～p185)、等に詳しいが、本発明での分散法は、少なくとも有機銀塩を含む水分散物を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させ、この後に分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより微細な分散を行う方法である。

【0034】本発明が関連する高圧ホモジナイザーについては、一般には、(a)分散質が狭間隙を高圧、高速で通過する際に生じる『剪断力』、(b)分散質が高圧下から常圧に解放される際に生じる『キャビテーション力』、等の分散力によって微細な粒子への分散が行われると考えられている。この種の分散装置としては、古くはゴーリンホモジナイザーが挙げられるが、この装置では高圧で送られた被分散液が円柱面上の狭い間隙で、高速流に変換され、その勢いで周囲の壁面に衝突し、その衝撃力で乳化・分散が行われる。使用圧力は一般には100～600kg/cm²、流速は数m～30m/秒の範囲であり、分散効率を上げるために高流速部を鋸刃状にして衝突回数を増やすなどの工夫を施したものも考案されている。これに対して、近年更に高圧、高流速での分散が可能となる装置が開発されてきており、その代表例としてはマイクロフルイダイザー(マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社)、ナノマイザー(特殊機化工業(株))などが挙げられる。

【0035】本発明に適した分散装置としては、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション社製マイクロフルイダイザーM-110S-EH(G10Zインターラクションチャンバー付き)、M-110Y(H10Zインターラクションチャンバー付き)、M-140K(G10Zインターラクションチャンバー付き)、HC-5000(L30ZまたはH230Zインターラクションチャンバー付き)、HC-8000(E230ZまたはL30Zインターラクションチャンバー付き)等が挙げられる。

【0036】これらの装置を用い、少なくとも有機銀塩を含む水分散液を高圧ポンプ等で加圧して配管内に送入した後、配管内に設けられた細いスリットを通過させることにより所望の圧力を印加し、この後に配管内の圧力を大気圧に急速に戻す等の方法で分散液に急激な圧力低下を生じさせることにより本発明に最適な有機銀塩分散物を得ることが可能である。

【0037】分散操作に先だって、原料液を予備分散することが好ましい。予備分散する手段としては公知の分散手段(例えば、高速ミキサー、ホモジナイザー、高速衝撃ミル、パンバリーミキサー、ホモミキサー、ニーダー、ボールミル、振動ボールミル、遊星ボールミル、アトライター、サンドミル、ピーズミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミル、トロンミル、高速ストーンミル)を用いることができる。機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、そ

の後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0038】本発明の有機銀塩分散においては、流速、圧力降下時の差圧と処理回数の調節によって所望の粒子サイズに分散することが可能であるが、写真特性と粒子サイズの点から、流速が200m/秒～600m/秒、圧力降下時の差圧が900～3000kg/cm²の範囲が好ましく、流速が300m/秒～600m/秒、圧力降下時の差圧が1500～3000kg/cm²の範囲であることが更に好ましい。分散処理回数は必要に応じて選択できるが、通常は1回～10回の処理回数を選ばれるが、生産性の点からは1回～3回程度の処理回数を選ばれる。高圧下でこのような水分散液を高温にすることは、分散性、写真特性の点から好ましくなく、90℃を超えるような高温では粒子サイズが大きくなりやすくなると共に、カブリが高くなる傾向がある。従って、本発明では前記の高圧、高流速に変換する前の工程もしくは、圧力降下させた後の工程、あるいはこれらの両工程に冷却工程を含み、このような水分散の温度が冷却工程により5～90℃の範囲に保たれていることが好ましく、更に好ましくは5～80℃の範囲、特に5～65℃の範囲に保たれていることが好ましい。特に、1500～3000kg/cm²の範囲の高圧の分散時には前記の冷却工程を設置することが有効である。冷却器は、その所要熱交換量に応じて、二重管や二重管にスタチックミキサーを使用したもの、多管式熱交換器、蛇管式熱交換器等を適宜選択することができる。また、熱交換の効率を上げるために、使用圧力を考慮して、管の太さ、肉厚や材質など好適なものを選べばよい。冷却器に使用する冷媒は、熱交換量から、20℃の井水や冷凍機で処理した5～10℃の冷水、また必要に応じて-30℃のエチレングリコール/水等の冷媒を使用することもできる。

【0039】本発明の分散操作では、水性溶媒可溶な分散剤(分散助剤)の存在下で有機銀塩を分散することが好ましい。分散助剤としては、例えば、ポリアクリル酸、アクリル酸の共重合体、マレイン酸共重合体、マレイン酸モノエステル共重合体、アクリロメチルプロパンスルホン酸共重合体などの合成アニオンポリマー、カルボキシメチルデンプン、カルボキシメチルセルロースなどの半合成アニオンポリマー、アルギン酸、ペクチン酸などのアニオン性ポリマー、特開平7-350753号に記載の化合物、あるいは公知のアニオン性、ノニオン性、カチオン性界面活性剤やその他のポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等の公知のポリマー、或いはゼラチン等の自然界に存在する高分子化合物を適宜選択して用いることができるが、ポリビニルアルコール類、水溶性のセルロース誘導体が特に好ましい。

(7)

特開2000-112072

11

【0040】分散助剤は、分散前に有機銀塩の粉末またはウェットケーキ状態の有機銀塩と混合し、スラリーとして分散機に送り込むのは一般的な方法であるが、予め有機銀塩と混ぜ合わせた状態で熱処理や溶媒による処理を施して有機銀塩粉末またはウェットケーキとしても良い。分散前後または分散中に適当なpH調整剤によりpHコントロールしても良い。

【0041】機械的に分散する以外にも、pHコントロールすることで溶媒中に粗分散し、その後、分散助剤の存在下でpHを変化させて微粒子化させても良い。このとき、粗分散に用いる溶媒として有機溶媒を使用しても良く、通常有機溶媒は微粒子化終了後除去される。

【0042】調製された分散物は、保存時の微粒子の沈降を抑える目的で攪拌しながら保存したり、親水性コロイドにより粘性の高い状態（例えば、ゼラチンを使用しゼリー状にした状態）で保存したりすることもできる。また、保存時の雑菌などの繁殖を防止する目的で防腐剤を添加することもできる。

【0043】本発明の有機銀塩固体微粒子分散物の粒子サイズ（体積加重平均直径）は、例えば液中に分散した固体微粒子分散物にレーザー光を照射し、その散乱光のゆらぎの時間変化に対する自己相関関数を求めることにより得られた粒子サイズ（体積加重平均直径）から求めることができる。平均粒子サイズ $0.05\mu\text{m}$ 以上 $10.0\mu\text{m}$ 以下の固体微粒子分散物が好ましい。より好ましくは平均粒子サイズ $0.1\mu\text{m}$ 以上 $5.0\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは平均粒子サイズ $0.1\mu\text{m}$ 以上 $2.0\mu\text{m}$ 以下である。

【0044】有機銀塩の粒子サイズ分布は単分散であることが好ましい。具体的には、体積加重平均直径の標準偏差を体積加重平均直径で割った値の百分率（変動係数）が80%以下、より好ましくは50%以下、更に好ましくは30%以下である。

【0045】有機銀塩の形状の測定方法としては有機銀塩分散物の透過型電子顕微鏡像より求めることができる。

【0046】本発明に用いる有機銀塩固体微粒子分散物は、少なくとも有機銀塩と水から成るものである。有機銀塩と水との割合は特に限定されるものではないが、有機銀塩の全体に占める割合は5～50重量%であることが好ましく、特に10～30重量%の範囲が好ましい。前述の分散助剤を用いることは好ましいが、粒子サイズを最小にするのに適した範囲で最少量使用するのが好ましく、有機銀塩に対して1～30重量%、特に3～15重量%の範囲が好ましい。

【0047】本発明では有機銀塩水分散液と感光性銀塩水分散液を混合して感光材料を製造することが可能であるが、有機銀塩と感光性銀塩の混合比率は目的に応じて選べるが、有機銀塩に対する感光性銀塩の割合は1～30wt%の範囲が好ましく、更に3～20wt%、特に5～15wt%の範囲が好ましい。混合する際に2種以上の有機

12

銀塩水分散液と2種以上の感光性銀塩水分散液を混合することは、写真特性の調節のために好ましく用いられる方法である。

【0048】本発明の有機銀塩は所望の量で使用できるが、銀量として $0.1\sim 5\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、さらに好ましくは $1\sim 3\text{g}/\text{m}^2$ である。

【0049】本発明にはCa、Mg、ZnおよびAgから選ばれる金属イオンを非感光性有機銀塩へ添加することが好ましい。Ca、Mg、ZnおよびAgから選ばれる金属イオンの非感光性有機銀塩への添加については、ハロゲン化物でない、水溶性の金属塩の形で添加することが好ましく、具体的には硝酸塩や硫酸塩などの形で添加することが好ましい。ハロゲン化物での添加は処理後の感光材料の光（室内光や太陽光など）による画像保存性、いわゆるプリントアウト性を悪化させるので好ましくない。このため、本発明では前述のハロゲン化物でない、水溶性の金属塩の形で添加することが好ましい。

【0050】本発明に好ましく用いるCa、Mg、ZnおよびAgから選ばれる金属イオンの添加時期としては、該非感光性有機銀塩の粒子形成後の、粒子形成直後、分散前、分散後および塗布液調整前後など塗布直前までであればいずれの時期でもよく、好ましくは分散後、塗布液調整前後である。

【0051】本発明におけるCa、Mg、ZnおよびAgから選ばれる金属イオンの添加量としては、非感光性有機銀1モル当たり $10^{-3}\sim 10^{-1}$ モルが好ましく、特に $5\times 10^{-3}\sim 5\times 10^{-2}$ モルが好ましい。

【0052】本発明に用いられる感光性ハロゲン化銀は、ハロゲン組成として特に制限はなく、塩化銀、塩臭化銀、臭化銀、ヨウ素臭化銀、ヨウ素塩臭化銀を用いることができる。粒子内におけるハロゲン組成の分布は均一であってもよく、ハロゲン組成がステップ状に変化したものでもよく、或いは連続的に変化したものでもよい。また、コア/シェル構造を有するハロゲン化銀粒子を好ましく用いることができる。構造としては好ましくは2～5重構造、より好ましくは2～4重構造のコア/シェル粒子を用いることができる。また塩化銀または塩臭化銀粒子の表面に臭化銀を局在させる技術も好ましく用いることができる。

【0053】感光性ハロゲン化銀の形成方法は当業界ではよく知られており例えば、リサーチディスクロージャー-1978年6月の第17029号、および米国特許第3,700,458号に記載されている方法を用いることができるが、具体的にはゼラチンあるいは他のポリマー溶液中に銀供給化合物およびハロゲン供給化合物を添加することにより感光性ハロゲン化銀を調製し、その後で有機銀塩と混合する方法を用いる。感光性ハロゲン化銀の粒子サイズは、画像形成後の白濁を低く抑える目的のために小さいことが好ましく具体的には $0.20\mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.01\mu\text{m}$ 以上 $0.15\mu\text{m}$ 以下、更に好ましくは $0.02\mu\text{m}$ 以上 $0.$

12 μm 以下がよい。ここでいう粒子サイズとは、ハロゲン化銀粒子が立方体あるいは八面体のいわゆる正常晶である場合にはハロゲン化銀粒子の稜の長さをいう。また、ハロゲン化銀粒子が平板状粒子である場合には主表面の投影面積と同面積の円像に換算したときの直径をいう。その他正常晶でない場合、例えば球状粒子、棒状粒子等の場合には、ハロゲン化銀粒子の体積と同等な球を考えたときの直径をいう。

【0054】ハロゲン化銀粒子の形状としては立方体、八面体、平板状粒子、球状粒子、棒状粒子、ジャガイモ状粒子等を挙げることができるが、本発明においては特に立方体状粒子、平板状粒子が好ましい。平板状ハロゲン化銀粒子を用いる場合の平均アスペクト比は好ましくは100:1~2:1、より好ましくは50:1~3:1がよい。更に、ハロゲン化銀粒子のコーナーが丸まった粒子も好ましく用いることができる。感光性ハロゲン化銀粒子の外表面の面指数（ミラー指数）については特に制限はないが、分光増感色素が吸着した場合の分光増感効率が高い（100）面の占める割合が高いことが好ましい。その割合としては50%以上が好ましく、65%以上がより好ましく、80%以上が更に好ましい。ミラー指数（100）面の比率は増感色素の吸着における（111）面と（100）面との吸着依存性を利用したT.Tani:J.Imaging Sci.,29,165(1985年)に記載の方法により求めることができる。

【0055】本発明の感光性ハロゲン化銀粒子は、周期律表の第VII族あるいは第VIII族（7~10族）の金属または金属錯体を含む。周期律表の第VII族あるいは第VIII族の金属または金属錯体の中心金属として好ましくはロジウム、レニウム、ルテニウム、オスmium、イリジウムである。これら金属錯体は1種類でもよいし、同種金属および異種金属の錯体を2種以上併用してもよい。好ましい含有率は銀1モルに対し 1×10^{-9} モルから 1×10^{-3} モルの範囲が好ましく、 1×10^{-8} モルから 1×10^{-4} モルの範囲がより好ましい。具体的な金属錯体の構造としては特開平7-225449号等に記載された構造の金属錯体を用いることができる。

【0056】本発明に用いられるロジウム化合物としては、水溶性ロジウム化合物を用いることができる。例えば、ハロゲン化ロジウム（III）化合物、またはロジウム錯塩で配位子としてハロゲン、アミン類、オキサザト等を持つもの、例えば、ヘキサクロロロジウム（III）錯塩、ペンタクロロアコロジウム（III）錯塩、テトラクロロジアコロジウム（III）錯塩、ヘキサプロモロジウム（III）錯塩、ヘキサアンミンロジウム（III）錯塩、トリオキサザトロジウム（III）錯塩等が挙げられる。これらのロジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、ロジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、

NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性ロジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめロジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0057】これらのロジウム化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-8} モル~ 5×10^{-4} モルの範囲が好ましく、特に好ましくは 5×10^{-8} モル~ 1×10^{-5} モルである。

【0058】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0059】本発明に用いられるレニウム、ルテニウム、オスmiumは特開昭63-2042号、特開平1-285941号、同2-20852号、同2-20855号等に記載された水溶性錯塩の形で添加される。特に好ましいものとして、以下の式で示される六配位錯体が挙げられる。

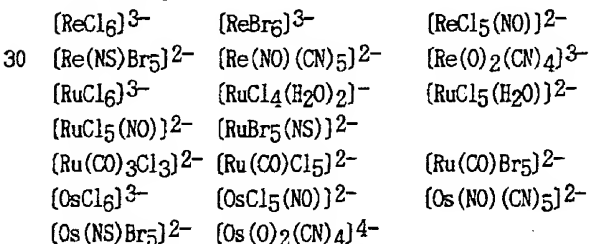
$[\text{ML}_6]^{n-}$

ここでMはRu、Re、またはOsを表し、Lは配位子を表し、nは0、1、2、3または4を表す。

【0060】この場合、対イオンは重要性を持たず、アンモニウムもしくはアルカリ金属イオンが用いられる。

【0061】また好ましい配位子としてはハロゲン化物配位子、シアン化物配位子、シアン酸化物配位子、ニトロシル配位子、チオニトロシル配位子等が挙げられる。以下に本発明に用いられる具体的錯体の例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0062】



【0063】これらの化合物の添加量はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-9} モル~ 1×10^{-4} モルの範囲が好ましく、特に好ましくは 1×10^{-8} モル~ 1×10^{-5} モルである。

【0064】これらの化合物の添加は、ハロゲン化銀乳剤粒子の製造時および乳剤を塗布する前の各段階において適宜行うことができるが、特に乳剤形成時に添加し、ハロゲン化銀粒子中に組み込まれることが好ましい。

【0065】これらの化合物をハロゲン化銀の粒子形成中に添加してハロゲン化銀粒子中に組み込むには、金属錯体の粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、粒子形成中の水溶性塩または水溶性ハライド溶液中に添加しておく方法、あるいは銀塩とハライド溶液が同時に混合されるとき第3の溶液として添加し、3液同時混合の方法でハロゲン化銀粒子を調製する方法、あるい

(9)

特開2000-112072

15

は粒子形成中に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入する方法などがある。特に粉末もしくはNaCl、KClと一緒に溶解した水溶液を、水溶性ハライド溶液に添加する方法が好ましい。

【0066】粒子表面に添加するには、粒子形成直後または物理熱成時途中もしくは終了時または化学熱成時に必要量の金属錯体の水溶液を反応容器に投入することもできる。

【0067】本発明で用いられるイリジウム化合物としては種々のものを使用できるが、例えばヘキサクロロイリジウム、ヘキサアンミンイリジウム、トリオキザラトイリジウム、ヘキサシアノイリジウム、ペンタクロロニトロシルイリジウム等が挙げられる。これらのイリジウム化合物は、水あるいは適当な溶媒に溶解して用いられるが、イリジウム化合物の溶液を安定化させるために一般によく行われる方法、すなわち、ハロゲン化水素水溶液（例えば塩酸、臭酸、フッ酸等）、あるいはハロゲン化アルカリ（例えばKCl、NaCl、KBr、NaBr等）を添加する方法を用いることができる。水溶性イリジウムを用いる代わりにハロゲン化銀調製時に、あらかじめイリジウムをドープしてある別のハロゲン化銀粒子を添加して溶解させることも可能である。

【0068】さらに本発明に用いられるハロゲン化銀粒子に、コバルト、鉄、ニッケル、クロム、パラジウム、白金、金、タリウム、銅、鉛、等の金属原子を含有してもよい。コバルト、鉄、クロム、さらにルテニウムの化合物については六シアノ金属錯体を好ましく用いることができる。具体例としては、フェリシアン酸イオン、フェロシアン酸イオン、ヘキサシアノコバルト酸イオン、ヘキサシアノクロム酸イオン、ヘキサシアノルテニウム酸イオンなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。ハロゲン化銀中の金属錯体は均一に含有させても、コア部に高濃度に含有させてもよく、あるいはシェル部に高濃度に含有させてもよく特に制限はない。

【0069】上記金属はハロゲン化銀1モル当たり 1×10^{-9} ～ 1×10^{-4} モルが好ましい。また、上記金属を含有せしめるには単塩、複塩、または錯塩の形の金属塩にして粒子調製時に添加することができる。

【0070】感光性ハロゲン化銀粒子はヌードル法、フロキュレーション法等、当業界で知られている方法の水洗により脱塩することができるが本発明においては脱塩しなくてもよい。

【0071】本発明のハロゲン化銀乳剤に金増感を施す場合に用いられる金増感剤としては、金の酸化数が+1価でも+3価でもよく、金増感剤として通常用いられる金化合物を用いることができる。代表的な例としては塩化金酸、カリウムクロロオーレート、オーリックトリクロライド、カリウムオーリックチオシアネート、カリウムヨードオーレート、テトラシアノオーリックアシド、アンモニウムオーロチオシアネート、ビリジルトリクロロゴ

16

ールドなどが挙げられる。

【0072】金増感剤の添加量は種々の条件により異なるが、目安としてはハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} モル以上 10^{-3} モル以下、より好ましくは 10^{-6} モル以上 5×10^{-4} 以下である。

【0073】本発明のハロゲン化銀乳剤は金増感と他の化学増感とを併用することが好ましい。他の化学増感の方法としては、硫黄増感法、セレン増感法、テルル増感法、貴金属増感法などの知られている方法を用いることができる。金増感法と組み合わせて使用する場合には、例えば、硫黄増感法と金増感法、セレン増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法と金増感法、硫黄増感法とテルル増感法と金増感法、硫黄増感法とセレン増感法とテルル増感法と金増感法などが好ましい。

【0074】本発明に好ましく用いられる硫黄増感は、通常、硫黄増感剤を添加して、40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。硫黄増感剤としては公知の化合物を使用することができ、例えば、ゼラチン中に含まれる硫黄化合物のほか、種々の硫黄化合物、例えばチオ硫酸塩、チオ尿素類、チアゾール類、ローダニン類等を用いることができる。好ましい硫黄化合物は、チオ硫酸塩、チオ尿素化合物である。硫黄増感剤の添加量は、化学熱成時のpH、温度、ハロゲン化銀粒子の大きさなどの種々の条件の下で変化するが、ハロゲン化銀1モル当たり 10^{-7} ～ 10^{-2} モルであり、より好ましくは 10^{-5} ～ 10^{-3} モルである。

【0075】本発明に用いられるセレン増感剤としては、公知のセレン化合物を用いることができる。すなわち、通常、不安定型および/または非不安定型セレン化合物を添加して40℃以上の高温で乳剤を一定時間攪拌することにより行われる。不安定型セレン化合物としては特公昭44-15748号、同43-13489号、特開平4-25832号、同4-109240号、同4-324855号等に記載の化合物を用いることができる。特に特開平4-324855号中の一般式(VIII)および(IX)で示される化合物を用いることが好ましい。

【0076】本発明に用いられるテルル増感剤は、ハロゲン化銀粒子表面または内部に、増感核になると推定されるテルル化銀を生成させる化合物である。ハロゲン化銀乳剤中のテルル化銀生成速度については特開平5-313284号に記載の方法で試験することができる。テルル増感剤としては例えばジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)テルリド類、ビス(カルバモイル)テルリド類、ジアシルテルリド類、ビス(オキシカルボニル)ジテルリド類、ビス(カルバモイル)ジテルリド類、P-Te結合を有する化合物、テルロカルボン酸塩類、Te-オルガニルテルロカルボン酸エステル類、ジ(ポリ)テルリド類、テルリド類、テルロール類、テルロアセタール類、テルロスルホナート類、P-Te結合を有する化合物、含Teヘテロ環類、テルロカルボニル化合物、無機テルル化合物、コロイド状テルルなどを用いることができる。具

(10)

特開2000-112072

17

体的には、米国特許第1,623,499号、同第3,320,069号、同第3,772,031号、英国特許第235,211号、同第1,121,496号、同第1,295,462号、同第1,396,696号、カナダ特許第800,958号、特開平4-204640号、特願平3-53693号、同3-131598号、同4-129787号、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・ケミカル・コミュニケーション (J.Chem.Soc.Chem.Comm.) 635(1980), ibid 1102(1979), ibid 645(1979)、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイアティー・パーキン・トランザクション (J.Chem.Soc., Perkin. Trans.) 1,2191(1980)、S.パタイ(S.Patai)編、ザ・ケミストリー・オブ・オーガニック・セレンウム・アンド・テルリウム・カンパウンズ (The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds), Vol.1(1986)、同 Vol.2(1987)に記載の化合物を用いることができる。特に特開平5-313284号中の一般式(II), (III), (IV)で示される化合物が好ましい。

【0077】本発明で用いられるセレンおよびテルル増感剤の使用量は、使用するハロゲン化銀粒子、化学熱成条件等によって変わるが、一般にハロゲン化銀1モル当たり 10^{-8} ~ 10^{-2} モル、好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-3} モル程度を用いる。本発明における化学増感の条件としては特に制限はないが、pHとしては5~8、pAgとしては6~11、好ましくは7~10であり、温度としては40~95℃、好ましくは45~85℃である。

【0078】本発明に用いるハロゲン化銀乳剤にはハロゲン化銀粒子の形成または物理熱成の過程においてカドミウム塩、亜硫酸塩、鉛塩、タリウム塩などを共存させてもよい。

【0079】本発明においては、還元増感を用いることができる。還元増感法の具体的な化合物としてはアスコルビン酸、二酸化チオ尿素の他に例えば、塩化第一スズ、アミノイミノメタンスルフィン酸、ヒドラジン誘導体、ボラン化合物、シラン化合物、ポリアミン化合物等を用いることができる。また、乳剤のpHを7以上またはpAgを8.3以下に保持して熱成することにより還元増感することができる。また、粒子形成中に銀イオンのシングルアディクション部分を導入することにより還元増感することができる。

【0080】本発明のハロゲン化銀乳剤は、欧州公開特許EP293,917号に示される方法により、チオスルホン酸化合物を添加してもよい。

【0081】本発明に用いられる感光材料中のハロゲン化銀乳剤は、一種だけでもよいし、二種以上(例えば、平均粒子サイズの異なるもの、ハロゲン組成の異なるもの、晶癖の異なるもの、化学増感の条件の異なるもの)併用してもよい。

【0082】本発明の感光性ハロゲン化銀の使用量としては有機銀塩1モルに対して感光性ハロゲン化銀0.01モル以上0.5モル以下が好ましく、0.02モル以上0.3モル以下がより好ましく、0.03モル以上0.25モル以下が特に好

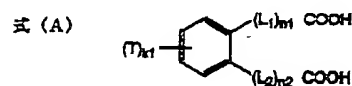
18

ましい。別々に調製した感光性ハロゲン化銀と有機銀塩の混合方法および混合条件については、それぞれ調製終了したハロゲン化銀粒子と有機銀塩を高速攪拌機やボールミル、サンドミル、コロイドミル、振動ミル、ホモジナイザー等で混合する方法や、あるいは有機銀塩の調製中のいずれかのタイミングで調製終了した感光性ハロゲン化銀を混合して有機銀塩を調製する方法等があるが、本発明の効果が十分に現れる限りにおいては特に制限はない。

【0083】本発明の熱現像感光材料は、画像形成層を有する側の層に下記式(A)で表される有機酸化合物を少なくとも一種含有する。

【0084】

【化7】



【0085】式(A)中、Tは1価の置換基を表し、 k_1 は0以上4以下の整数を表す。 $k_1=0$ はすべて水素原子であることを表し、 $k_1 \geq 2$ の場合、複数のTはそれぞれ同一であっても異なってもよく、互いに結合して環を形成していてもよい。複数のTが互いに環を形成していないとき k_1 は0、1または2が好ましく、0または1が特に好ましい。

【0086】Tで表される1価の置換基としては、例えばアルキル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメチル、エチル、n-プロピル、iso-プロピル、n-ブチル、iso-ブチル、tert-ブチル、n-オクチル、n-デシル、n-ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~12、特に好ましくは炭素数2~8であり、例えばビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~12、特に好ましくは2~8であり、例えばプロパルギル、3-ペンテニル等が挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは炭素数6~20、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニル、p-メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~10、特に好ましくは炭素数0~6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~12、特に好ましくは炭素数1~8であり、例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリールオキシ基

(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルオキシ、2-ナフチルオキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイル等が挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、テトラデシルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~10であり、例えばアセチルアミノ、プロピオニルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは炭素数2~16、特に好ましくは炭素数2~12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリールオキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは炭素数7~16、特に好ましくは炭素数7~12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、オクタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは炭素数0~16、特に好ましくは炭素数0~12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは炭素数6~16、特に好ましくは炭素数6~12であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメシル、トシ

ル、などが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは炭素数1~16、特に好ましくは炭素数1~12であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、スルフィノ基(スルフィン酸基)、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、ヒドラジノ基、ヘテロ環基(例えばイミダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モルホリノなどが挙げられる。))などが挙げられる。また、複数のTが互いに結合して環を形成している例としては、既知のいかなる縮環フタル酸を用いることもできるが、好ましい例としては[3, 4]ベンゾ、[4, 5]ベンゾ、[4, 5]ナフト、[3, 4]メチレンジオキシ(すなわちジオキソロ)、[4, 5]メチレンジオキシなどを挙げることができる。またアルカリ金属などとの塩形成が可能な置換基は塩を形成していてもよい。これらの置換基或いは縮環は更に置換されていてもよい。また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。

【0087】Tで表される置換基として好ましくはアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルオキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、リン酸アミド基、ヒドロキシ基、カルボキシ基、スルホ基、スルフィノ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、ヘテロ環基、[3, 4]ベンゾ、[4, 5]ベンゾ、[4, 5]ナフト、[3, 4]メチレンジオキシ、[4, 5]メチレンジオキシであり、更に好ましくはアルキル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アシル基、アシルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ヒドロキシ基、スルホニル基、ハロゲン原子、シアノ基であり、[3, 4]ベンゾ、[4, 5]ベンゾ、[3, 4]メチレンジオキシ、[4, 5]メチレンジオキシ、特に好ましくは、アルキル基、アリール基、アルコキシ基、[4, 5]ベンゾ、[4, 5]メチレンジオキシである。

【0088】 L_1 および L_2 は連結基を表す。 L_1 および L_2 で表される連結基は、好ましくは1ないし4原子分の長さの二価の連結基であり、更に置換基を有して

(12)

特開2000-112072

21

22

もよい。好ましい例としては $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ を挙げることができる。

【0089】 n_1 および n_2 は0以上30以下の整数を表す。 L_1 、 L_2 および n_1 、 n_2 として好ましい組み合わせは、 L_1 および L_2 が0ないし2原子の長さの連結基を表すときは、 n_1 および n_2 として0ないし10であることが好ましく、 L_1 および L_2 が3ないし4原子の長さの連結基を表すときは、 n_1 および n_2 として0ないし6であることが好ましい。 L_1 、 L_2 および n_1 、 n_2 の組み合わせとしては、 L_1 および L_2 が0ないし2原子の長さの連結基を表し、 n_1 および n_2 としては0ないし6であることが更に好ましい。 L_1 、 L_2 および n_1 、 n_2 の組み合わせとしては、 L_1 および L_2 が $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-$ 、 $-\text{CONH}-$ 、 $-\text{SO}_2\text{NH}-$ を表し、 n_1 および n_2 が0ないし2を表すことが特に好ま*

*しい。

【0090】本発明の式(A)で表される化合物は、例えば、新実験化学講座(丸善)14-III、5章-1、Organic Functional Group Preparations (Academic Press New York and London) I-9章、Tetrahedron、31巻(20)、2607-19ページ(1975年)、Angewante Chem. 86巻(9)、349ページ(1974

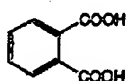
10 年)およびこれらに引用された文献等に記載の方法に準じて合成できる。また、市販の化合物を用いてもよい。

【0091】以下に式(A)で表される有機酸化合物の例を挙げるが、本発明はこれらに限定されるものではない。

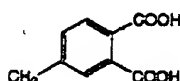
【0092】

【化8】

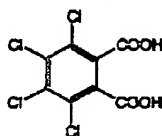
A-1



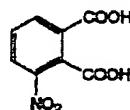
A-2



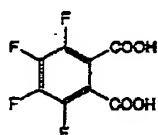
A-3



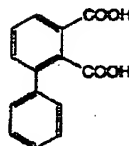
A-4



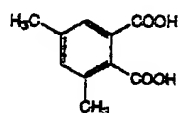
A-5



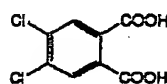
A-6



A-7



A-8



【0093】

【化9】

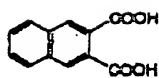
(13)

特開2000-112072

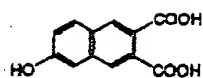
23

24

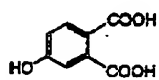
A-9



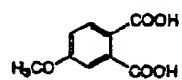
A-10



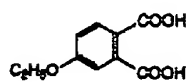
A-11



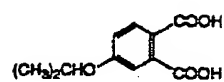
A-12



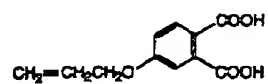
A-13



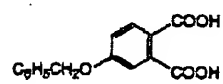
A-14



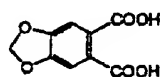
A-15



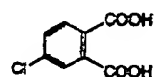
A-16



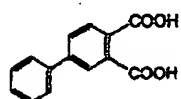
A-17



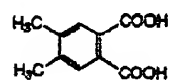
A-18



A-19



A-20



【0094】

【化10】

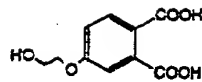
25

(14)

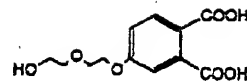
特開2000-112072

26

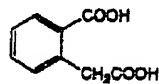
A-21



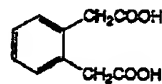
A-22



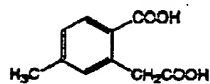
A-23



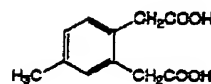
A-24



A-25



A-26



【0095】式(A)で表わされる化合物の添加量はAg 1モル当たり 10^{-4} モル～10モルが好ましく、さらに 10^{-3} モル～1モルが好ましい。また式(A)で表される化合物は一種のみを用いても二種以上を併用してもよい。

【0096】本発明の式(A)で表わされる化合物は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0097】本発明の式(A)で表わされる化合物は感光材料の画像形成層側の層、例えば画像形成層となりうる感光性層、この層側の非感光性層に添加することができる。

【0098】本発明の熱現像感光材料の熱現像処理前の膜面pHは6以下であり、好ましくは5.5以下、さらに好ましくは5.3以下である。その下限には特に制限はないが、3程度である。

【0099】膜面pHの調節は前記の式(A)で表される有機酸や硫酸などの不揮発性の酸、アンモニアなどの揮発性の塩基を用いることが、膜面pHを低減させるという観点から好ましい。

【0100】特にアンモニアは揮発しやすく、塗布する工程や熱現像される前に除去できることから低膜面pHを達成する上で好ましい。

【0101】なお、本発明の膜面pHの測定は熱現像処理前の熱現像感光材料2.5cm×2.5cmを舟形に折り、その画像形成層側に300μlの蒸留水を滴下し、30分静置した後に、その滴下液をpH BOY-P2

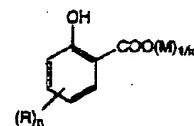
(新電元工業株式会社製、半導体方式のpH計)にて1分間測定することで行った。

【0102】本発明の熱現像感光材料は、画像形成層を有する側の層に下記式(B)で表される化合物を少なくとも一種含有することが本発明の目的である熱現像感光材料の保存時のカブリを低減させる上で好ましい。

【0103】

【化11】

式(B)



【0104】式(B)において、Mは水素原子またはk価の陽イオン(例えば、ナトリウムイオン、カリウムイオン、カルシウムイオン、バリウムイオン、亜鉛イオン等の金属イオン、テトラメチルアンモニウムイオン、テトラブチルアンモニウムイオン等のアンモニウムイオン等)を表わす。kは例示されるイオンが示すように1以上の整数であり、通常1または2である。また、Mが水素原子の時 $k=1$ である。

【0105】式(B)において、Rは置換基を表わし、例えば直鎖、分岐または環状のアルキル基(好ましくは炭素数1～20、より好ましくは1～12、特に好ましくは1～8であり、例えば、メチル、エチル、isopropyl、t-butyl、n-octyl、1,1,3,3-tetramethylbutyl、t-amyl、シクロヘキシルなどが挙げられる。)、アルケニル基(好ましくは炭素数2～20、より好ましくは2～12、特に好ましくは2～8であり、例えば、ビニル、アリル、2-ブテニル、3-ペンテニルなどが挙げられる。)、アルキニル基(好ましくは炭

(15)

特開2000-112072

27

28

素数2~20、より好ましくは2~12、特に好ましくは2~8であり、例えば、プロパルギル、3-ペンチルなどが挙げられる。)、アラルキル基(好ましくは炭素数7~30、より好ましくは7~20、特に好ましくは7~16であり、例えば、ベンジル、 α -メチルベンジル、 α -エチルベンジル、ジフェニルメチル、ナフチルメチル、ナフチルフェニルメチルなどが挙げられる。)、アリール基(好ましくは炭素数6~30、より好ましくは6~20、特に好ましくは6~12であり、例えば、フェニル、 p -メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。)、アミノ基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは0~10、更に好ましくは0~6であり、例えば、アミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~12、特に好ましくは1~8であり、例えば、メトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。)、アリーロキシ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは6~16、特に好ましくは6~12であり、例えば、フェニロキシ、2-ナフチロキシなどが挙げられる。)、アシル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、特に好ましくは1~12であり、例えば、アセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、特に好ましくは2~12であり、例えば、メトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは7~16、特に好ましくは7~10であり、例えば、フェノキシカルボニルなどが挙げられる。)、アシルオキシ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは2~16、特に好ましくは2~10であり、例えば、アセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。)、アシルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは2~16、特に好ましくは2~10であり、例えば、アセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。)、アルコキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数2~20、より好ましくは2~16、特に好ましくは2~12であり、例えば、メトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、アリーロキシカルボニルアミノ基(好ましくは炭素数7~20、より好ましくは7~16、特に好ましくは7~12であり、例えば、フェニロキシカルボニルアミノなどが挙げられる。)、スルホニルアミノ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、特に好ましくは1~12であり、例えば、メタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~20、より好ましくは0~16、特に好ましくは0~12であり、例えば、スルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。)、カルバモイル基(好ましくは炭

素数0~20、より好ましくは0~16、特に好ましくは0~12であり、例えば、カルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、特に好ましくは1~12であり、例えば、ウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、特に好ましくは1~12であり、例えば、メチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~20、より好ましくは6~16、特に好ましくは6~12であり、例えば、フェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、特に好ましくは1~12であり、例えば、メシル、トシルなどが挙げられる。)、スルフィニル基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、特に好ましくは1~12であり、例えば、メタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、磷酸アミド基(好ましくは炭素数1~20、より好ましくは1~16、特に好ましくは1~12であり、例えば、ジエチル磷酸アミド、フェニル磷酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、スルホニルチオ基、チオスルホニル基、ヘテロ環基(例えば、イミダゾリル、ピリジル、フリル、ピペリジル、モリホルルなどが挙げられる。)、ジスルフィド基などが挙げられる。

【0106】これらの置換基は、更に、置換されていても良く、塩形成が可能な基である場合は塩を形成していても良い。また、 n は1~4の整数であるが、置換基が2つ以上ある場合、即ち $n \geq 2$ の場合は、同じでも異なっているも良い。 n は1~3が好ましく、2が最も好ましい。

【0107】また、これらの置換基は互いに結合して5員ないし7員環の非芳香族または芳香族の炭素環(例えばベンゼン環)を形成しても良い。さらに、この環は他の置換基(例えばハロゲン原子、カルボキシ基)で置換されていても良い。

【0108】Rで表わされる置換基として好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、アラルキル基、アリール基、アミノ基、アルコキシ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、アシルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、スルホニルアミノ基、スルファモイル基、カルバモイル基、ウレイド基、アルキルチオ基、スルホニル基、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヘテロ環基であり、さらに好ましくは、アルキル基、アルケニル基、アラルキル基、アミノ基、アルコキシ基、アルキルチオ基、ヒドロキシ基、

(16)

特開2000-112072

29

30

メルカプト基、ハロゲン原子、スルホ基、カルボキシ基である。

【0109】さらに、式(B)において、水酸基のオルト位および/またはパラ位にアルキル基(アラルキル基も含む。)が置換することが特に好ましい。

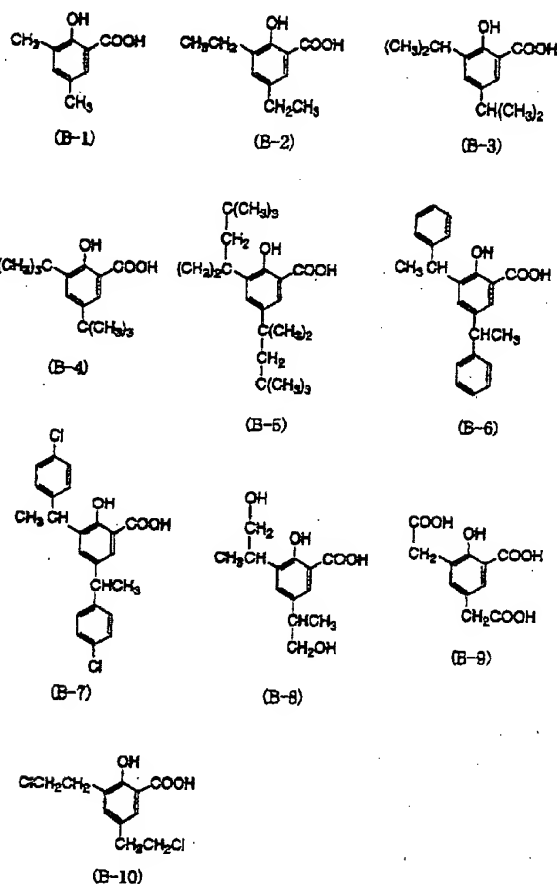
【0110】また、式(B)の化合物が一つの炭素を介*

*して結合したビスフェノール構造もより好ましい。

【0111】次に式(B)の化合物の具体例を示すが、これに限定されるものではない。

【0112】

【化12】



【0113】

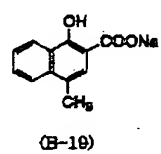
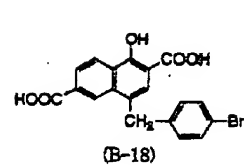
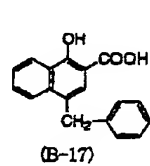
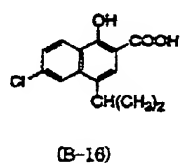
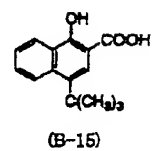
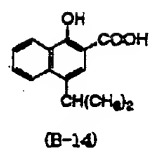
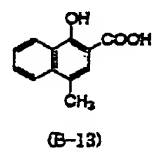
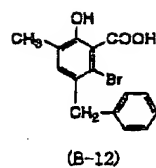
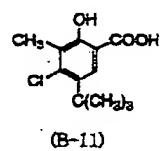
【化13】

(17)

特開2000-112072

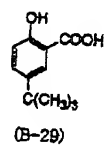
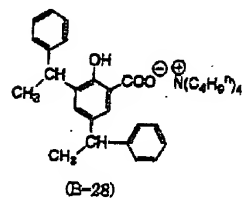
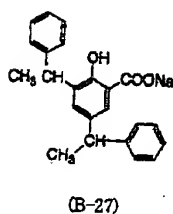
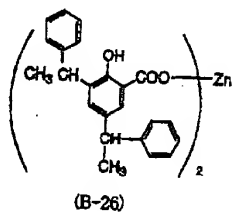
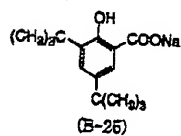
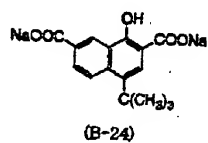
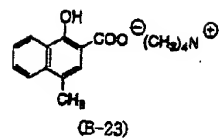
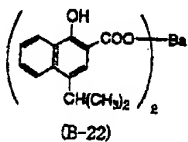
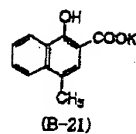
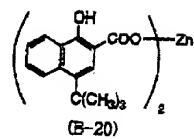
31

32



【0114】

【化14】



[0115]

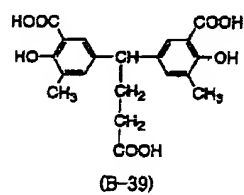
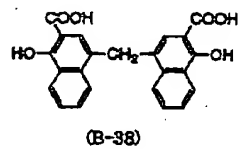
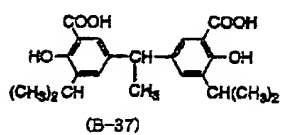
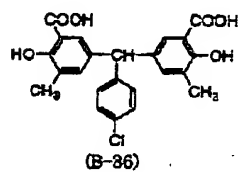
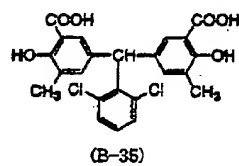
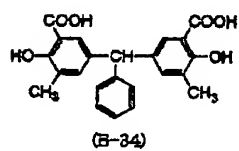
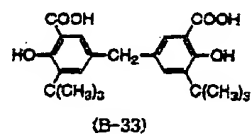
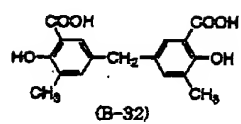
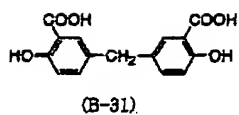
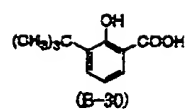
[化15]

(19)

特開2000-112072

35

36



[0116]

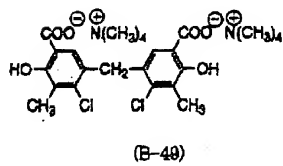
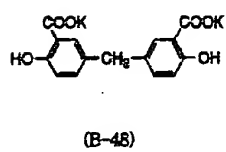
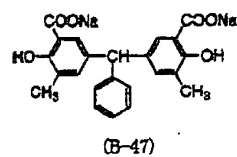
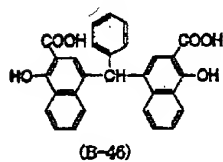
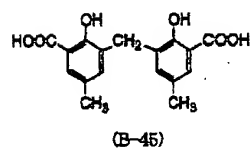
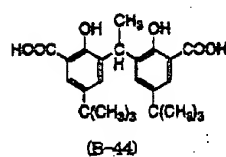
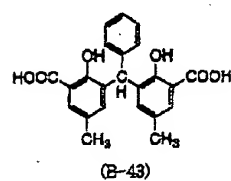
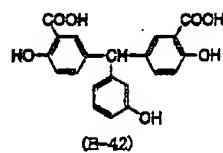
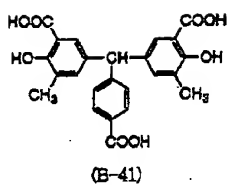
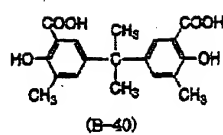
[化16]

(20)

特開2000-112072

37

38



【0117】

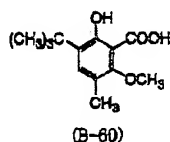
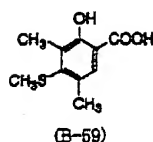
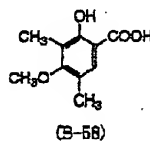
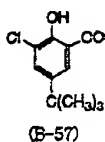
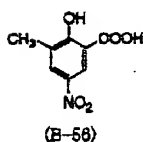
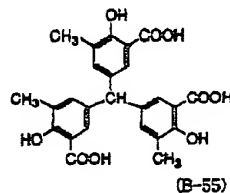
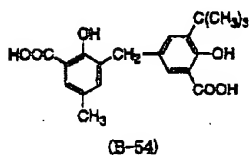
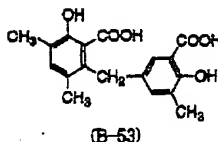
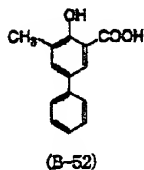
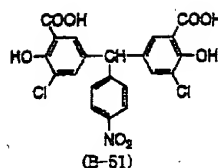
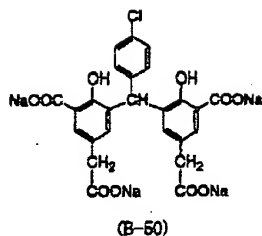
【化17】

(21)

特開2000-112072

39

40



【0118】本発明の式(B)の化合物は、市販のものを
用いても良く、また、例えば、特開平2-251838号に開
示されている方法やJ. Med. Chem., 34, 342(1991)に記載の
サリチル酸とカルボニル化合物との酸触媒縮合反応等によ
って容易に合成できる。

【0119】本発明の式(B)の化合物は、水あるいは
適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エ
タノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケト
ン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルム
アミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなど
に溶解して用いることができる。

【0120】また、既によく知られている乳化分散法に
よって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェ
ート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタ
レートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンな
どの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作

製して用いることができる。あるいは固体分散法として
知られている方法によって、粉末を水の中にボールミ
ル、コロイドミル、サンドグライNDERミル、マントン
ゴーリン、マイクロフルイダイザーあるいは超音波によ
って分散し用いることができる。

【0121】本発明の式(B)の化合物は、支持体に対
して画像形成層側の層、即ち画像形成層あるいはこの層
側の他のどの層に添加してもよいが、画像形成層ある
いはそれに隣接する層に添加することが好ましい。画像形
成層は還元可能な銀塩(有機銀塩)を含有する層であ
り、好ましくはさらに感光性ハロゲン化銀を含有する感
光性層であることが好ましい。

【0122】本発明の式(B)の化合物の添加量は、A
g 1molに対するmol量(mol/molAg)で示して、好まし
くは $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ mol/molAg、より好まし
くは、 $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ mol/molAg、更に好まし
くは、 $5 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ mol/molAg、更に好まし

(22)

特開2000-112072

41

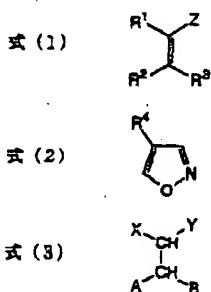
は、 $1 \times 10^{-4} \sim 5 \times 10^{-2} \text{ mol/molAg}$ である。これらは1種のみを用いても2種以上を併用しても良い。

【0123】本発明の熱現像感光材料は、硬調な画像を得るために画像形成層あるいはその隣接層、あるいはこれら両層中に造核剤を含有する。本発明に用いられる造核剤としては、式(1)で表される置換アルケン誘導体、式(2)で表される置換イソオキサゾール誘導体、式(3)で表される特定のアセタール化合物、およびヒドラジン誘導体が好ましく用いられる。

【0124】本発明で用いられる式(1)で表される置換アルケン誘導体、式(2)で表される置換イソオキサゾール誘導体、および式(3)で表される特定のアセタール化合物について説明する。

【0125】

【化18】



【0126】式(1)において R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 Z は電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において R^1 と Z 、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 、あるいは R^3 と Z は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式(2)において R は、置換基を表す。式(3)において X 、 Y はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 A 、 B はそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環オキシ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。式(3)において X と Y 、あるいは A と B は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0127】式(1)で表される化合物について詳しく説明する。式(1)において R^1 、 R^2 、 R^3 は、それぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 Z は電子吸引性基またはシリル基を表す。式(1)において R^1 と Z 、 R^2 と R^3 、 R^1 と R^2 、あるいは R^3 と Z は、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0128】 R^1 、 R^2 、 R^3 が置換基を表す時、置換基の例としては、例えばハロゲン原子(フッ素原子、クロル原子、臭素原子、またはヨ素原子)、アルキル基(アラルキル基、シクロアルキル基、活性メチン基等を含む)、アルケニル基、アルキニル基、アリール基、ヘテ

42

ロ環基(N-置換の含窒素ヘテロ環基を含む)、4級化された窒素原子を含むヘテロ環基(例えばビリジニオ基)、アシル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、カルボキシ基またはその塩、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルホニルカルバモイル基、アシルカルバモイル基、スルファモイルカルバモイル基、カルバゾイル基、オキサリル基、オキサモイル基、シアノ基、チオカルバモイル基、ヒドロキシ基またはその塩、アルコキシ基(エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基単位を繰り返し含む基を含む)、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルオキシ基、カルバモイルオキシ基、スルホニルオキシ基、アミノ基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)アミノ基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、ウレイド基、チオウレイド基、イミド基、(アルコキシもしくはアリールオキシ)カルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、セミカルバジド基、チオセミカルバジド基、ヒドラジノ基、4級のアンモニオ基、オキサモイルアミノ基、(アルキルもしくはアリール)スルホニルウレイド基、アシルウレイド基、アシルスルファモイルアミノ基、ニトロ基、メルカプト基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、アシルチオ基、(アルキルまたはアリール)スルホニル基、(アルキルまたはアリール)スルフィニル基、スルホ基またはその塩、スルファモイル基、アシルスルファモイル基、スルホニルスルファモイル基またはその塩、ホスホリル基、リン酸アミドもしくはリン酸エステル構造を含む基、シリル基、スタニル基等が挙げられる。

【0129】これら置換基は、これら置換基でさらに置換されていてもよい。

【0130】式(1)において Z で表される電子吸引性基とは、ハメットの置換基定数 σ_p が正の値を取りうる置換基のことであり、具体的には、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、ハロゲン原子、パーフルオロアルキル基、パーフルオロアルカンアミド基、スルホンアミド基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、カルボキシ基(またはその塩)、スルホ基(またはその塩)、ヘテロ環基、アルケニル基、アルキニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、スルホニルオキシ基、またはこれら電子吸引性基で置換されたアリール基等である。ここにヘテロ環基としては、飽和もしくは不飽和のヘテロ環基で、例えばビリジル基、キノリル基、ピラジニル基、キノキサリニル基、ベンゾトリアゾリル基、イミダゾリル基、ベンツイミダゾリル基、ヒダントイン-1-イル基、スクシンイミド基、フタルイミド基

等がその例として挙げられる。

【0131】式(1)においてZで表される電子吸引性基は、さらに置換基を有していてもよく、その置換基としては、式(1)のR¹、R²、R³が置換基を表す時に有していてもよい置換基と同じものが挙げられる。

【0132】式(1)においてR¹とZ、R²とR³、R¹とR²、あるいはR³とZは、互いに結合して環状構造を形成していてもよいが、この時形成される環状構造とは、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環である。

【0133】次に式(1)で表される化合物の好ましい範囲について述べる。式(1)においてZで表されるシリル基として好ましくは、具体的にトリメチルシリル基、トープチルジメチルシリル基、フェニルジメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリメチルシリルジメチルシリル基等である。

【0134】式(1)においてZで表される電子吸引性基として好ましくは、総炭素数0～30の以下の基、即ち、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、さらに好ましくは、シアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基またはカルバモイル基である。

【0135】式(1)においてZで表される基は、電子吸引性基がより好ましい。

【0136】式(1)においてR¹、R²、およびR³で表される置換基として好ましくは、総炭素数0～30の基で、具体的には上述の式(1)のZで表される電子吸引性基と同義の基、およびアルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アリールアミノ基、ヘテロ環アミノ基、ウレイド基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、または置換もしくは無置換のアリール基等が挙げられる。

【0137】さらに式(1)においてR¹は、好ましくは電子吸引性基、アリール基、アルキルチオ基、アルコキシ基、またはアシルアミノ基、水素原子、またはシリル基である。

【0138】R¹が電子吸引性基を表す時、好ましくは

総炭素数0～30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、チオカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、カルボキシ基(またはその塩)、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、スルファモイル基、カルボキシ基(またはその塩)、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基である。

【0139】R¹がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数6～30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、任意の置換基が挙げられるが、中でも電子吸引性の置換基が好ましい。

【0140】式(1)においてR¹は、より好ましくは電子吸引性基またはアリール基を表す時である。

【0141】式(1)においてR²およびR³で表される置換基として好ましくは、具体的に、上述の式(1)のZで表される電子吸引性基と同義の基、アルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基、置換もしくは無置換のフェニル基等である。

【0142】式(1)においてR²およびR³は、さらに好ましくは、どちらか一方が水素原子で、他方が置換基を表す時である。その置換基として好ましくは、アルキル基、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、アシルアミノ基(特にパーフルオロアルカンアミド基)、スルホンアミド基、置換もしくは無置換のフェニル基、またはヘテロ環基等であり、さらに好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基であり、特に好ましくはヒドロキシ基(またはその塩)、アルコキシ基、またはヘテロ環基である。

【0143】式(1)においてZとR¹、あるいはまたR²とR³とが環状構造を形成する場合もまた好ましい。この場合に形成される環状構造は、非芳香族の炭素環もしくは非芳香族のヘテロ環であり、好ましくは5員～7員

(24)

特開2000-112072

45

の環状構造で、置換基を含めたその総炭素数は1~40、さらには3~30が好ましい。

【0144】式(1)で表される化合物の中で、より好ましいものの1つは、Zがシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、イミノ基、またはカルバモイル基を表し、R¹が電子吸引性基またはアリール基を表し、R²またはR³のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。さらにまた式(1)で表される化合物の中で特に好ましいものの1つは、ZとR¹とが非芳香族の5員~7員の環状構造を形成していて、R²またはR³のどちらか一方が水素原子で、他方がヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、またはヘテロ環基を表す化合物である。この時、R¹と共に非芳香族の環状構造を形成するZとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基等が好ましく、またR¹としては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0145】次に式(2)で表される化合物について説明する。式(2)においてR⁴は置換基を表す。R⁴で表される置換基としては、式(1)のR¹~R³の置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。

【0146】R⁴で表される置換基は、好ましくは電子吸引性基またはアリール基である。R⁴が電子吸引性基を表す時、好ましくは、総炭素数0~30の以下の基、即ち、シアノ基、ニトロ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、トリフルオロメチル基、ホスホリル基、イミノ基、または飽和もしくは不飽和のヘテロ環基であり、さらにシアノ基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ヘテロ環基が好ましい。特に好ましくはシアノ基、ホルミル基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、またはヘテロ環基である。

【0147】R⁴がアリール基を表す時、好ましくは総炭素数0~30の、置換もしくは無置換のフェニル基であり、置換基としては、式(1)のR¹、R²、R³が置換基を表す時にその置換基として説明したものと同一ものが挙げられる。

【0148】R⁴は、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、ヘテロ環基、また

46

は置換もしくは無置換のフェニル基であり、最も好ましくはシアノ基、ヘテロ環基、またはアルコキシカルボニル基である。

【0149】次に式(3)で表される化合物について詳しく説明する。式(3)においてX、Yはそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、A、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表す。XとY、あるいはAとBは、互いに結合して環状構造を形成していてもよい。

【0150】式(3)においてX、Yで表される置換基としては、式(1)のR¹~R³の置換基について説明したものと同一ものが挙げられる。具体的には、アルキル基(パーフルオロアルキル基、トリクロロメチル基等を含む)、アリール基、ヘテロ環基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基、アルケニル基、アルキニル基、アシル基、ホルミル基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、カルバモイル基、チオカルボニル基、アシルオキシ基、アシルチオ基、アシルアミノ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、スルファモイル基、ホスホリル基、カルボキシ基(またはその塩)、スルホ基(またはその塩)、ヒドロキシ基(またはその塩)、メルカプト基(またはその塩)、アルコキシ基、アリールオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、アミノ基、アルキルアミノ基、アニリノ基、ヘテロ環アミノ基、シリル基等が挙げられる。

【0151】これらの基はさらに置換基を有していてもよい。またXとYは、互いに結合して環状構造を形成していてもよく、この場合に形成される環状構造としては、非芳香族の炭素環でも、非芳香族のヘテロ環であってもよい。

【0152】式(3)においてX、Yで表される置換基は、好ましくは総炭素数1~40の、より好ましくは総炭素数1~30の基であり、シアノ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、カルバモイル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、パーフルオロアルキル基、アシル基、ホルミル基、ホスホリル基、アシルアミノ基、アシルオキシ基、アシルチオ基、ヘテロ環基、アルキルチオ基、アルコキシ基、またはアリール基等が挙げられる。

【0153】式(3)においてX、Yは、より好ましくはシアノ基、ニトロ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アシル基、ホルミル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、イミノ

(25)

特開2000-112072

47

基、N原子で置換したイミノ基、ホスホリル基、トリフルオロメチル基、ヘテロ環基、または置換されたフェニル基等であり、特に好ましくはシアノ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシル基、アシルチオ基、アシルアミノ基、チオカルボニル基、ホルミル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、ヘテロ環基、または任意の電子吸引性基で置換されたフェニル基等である。

【0154】XとYが、互いに結合して非芳香族の炭素環、または非芳香族のヘテロ環を形成している場合もまた好ましい。この時、形成される環状構造は5員～7員環が好ましく、その総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。環状構造を形成するXおよびYとしては、アシル基、カルバモイル基、オキシカルボニル基、チオカルボニル基、スルホニル基、イミノ基、N原子で置換したイミノ基、アシルアミノ基、カルボニルチオ基等が好ましい。

【0155】式(3)においてA、Bはそれぞれ独立に、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルアミノ基、アリールオキシ基、アリールチオ基、アニリノ基、ヘテロ環チオ基、ヘテロ環オキシ基、またはヘテロ環アミノ基を表し、これらは互いに結合して環状構造を形成していてもよい。式(3)においてA、Bで表される基は、好ましくは総炭素数1～40の、より好ましくは総炭素数1～30の基であり、さらに置換基を有していてもよい。

【0156】式(3)においてA、Bは、これらが互いに結合して環状構造を形成している場合がより好ましい。この時形成される環状構造は5員～7員環の非芳香族のヘテロ環が好ましく、その総炭素数は1～40、さらには3～30が好ましい。この場合に、A、Bが連結した例(—A—B—)を挙げれば、例えば—O—(CH₂)₂—O—、—O—(CH₂)₃—O—、—S—(CH₂)₂—S—、—S—(CH₂)₃—S—、—S—ph—S—、—N(CH₃)—(CH₂)₂—O—、—N(CH₃)—(CH₂)₂—S—、—O—(CH₂)₂—S—、—O—(CH₂)₃—S—、—N(CH₃)—ph—O—、—N(CH₃)—ph—S—、—N(ph)—(CH₂)₂—S—等である。

【0157】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、ハロゲン化銀に対して吸着する吸着性の基が組み込まれていてもよい。こうした吸着基としては、アルキルチオ基、アリールチオ基、チオ尿素基、チオアミド基、メルカプト複素環基、トリアゾール基などの米国特許第4,385,108号、同4,459,347号、特開昭59-195233号、同59-200231号、同

48

59-201045号、同59-201046号、同59-201047号、同59-201048号、同59-201049号、特開昭61-170733号、同61-270744号、同62-948号、同63-234244号、同63-234245号、同63-234246号に記載された基が挙げられる。またこれらハロゲン化銀への吸着基は、プレカリーサー化されていてもよい。その様なプレカリーサーとしては、特開平2-285344号に記載された基が挙げられる。

10 【0158】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、その中にカプラー等の不動性写真用添加剤において常用されているバラスト基またはポリマーが組み込まれているものでもよい。特にバラスト基が組み込まれているものは本発明の好ましい例の1つである。バラスト基は8以上の炭素数を有する、写真性に対して比較的不活性な基であり、例えばアルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、フェニル基、アルキルフェニル基、フェノキシ基、アルキルフェノキシ基などの中から選ぶことができる。またポリマーとしては、例えば特開平1-100530号に記載のものが挙げられる。

【0159】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、その中にカチオン性基(具体的には、4級のアンモニオ基を含む基、または4級化された窒素原子を含む窒素ヘテロ環基等)、エチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基、あるいは塩基により解離しうる解離性基(カルボキシ基、スルホ基、アシルスルファモイル基、カルバモイルスルファモイル基等)が含まれていてもよい。特にエチレンオキシ基もしくはプロピレンオキシ基の繰り返し単位を含む基、あるいは(アルキル、アリール、またはヘテロ環)チオ基が含まれているものは、本発明の好ましい例の1つである。これらの基の具体例としては、例えば特開平7-234471号、特開平5-333466号、特開平6-19032号、特開平6-19031号、特開平5-45761号、米国特許4994365号、米国特許4988604号、特開平3-259240号、特開平7-5610号、特開平7-244348号、独国特許4006032号等に記載の化合物が挙げられる。

40 【0160】次に本発明の式(1)～式(3)で表される化合物の具体例を以下に示す。ただし、本発明は以下の化合物に限定されるものではない。

【0161】

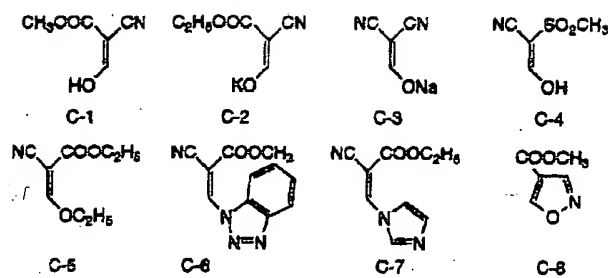
【化19】

(26)

特開2000-112072

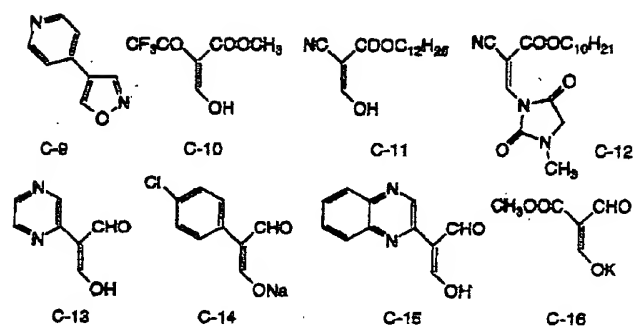
49

50



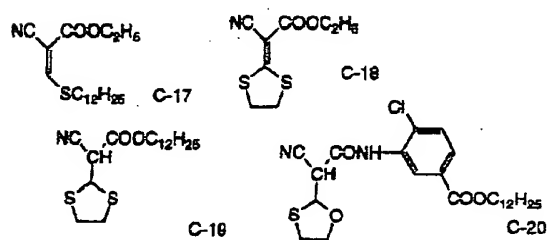
【0162】

* * 【化20】



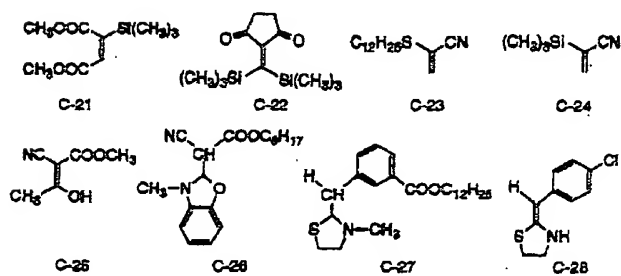
【0163】

* * 【化21】



【0164】

★ ★ 【化22】



【0165】

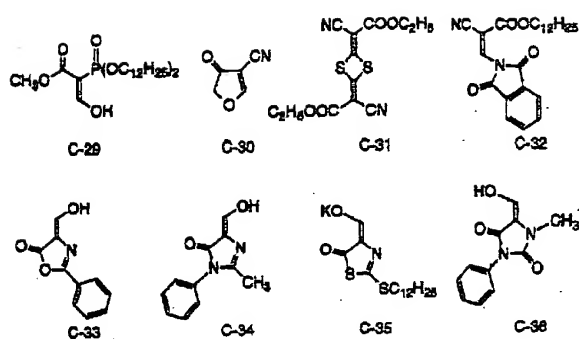
【化23】

(27)

特開2000-112072

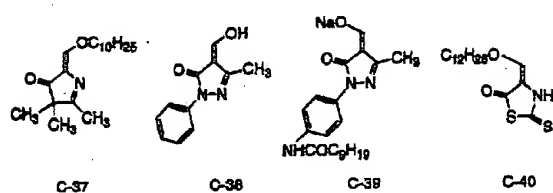
51

52



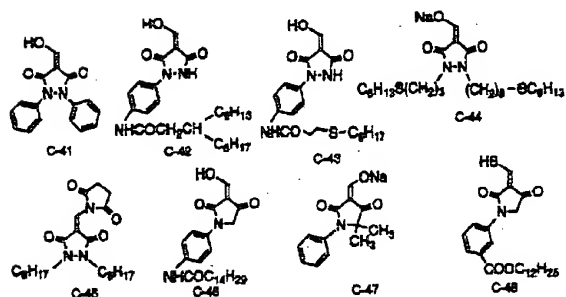
【0166】

* * 【化24】



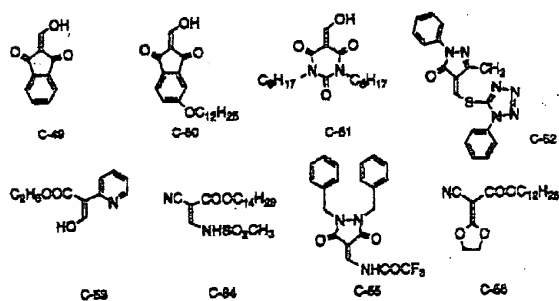
【0167】

※ ※ 【化25】



【0168】

★ ★ 【化26】



【0169】

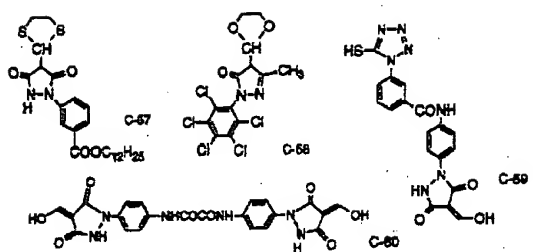
【化27】

(28)

特開2000-112072

53

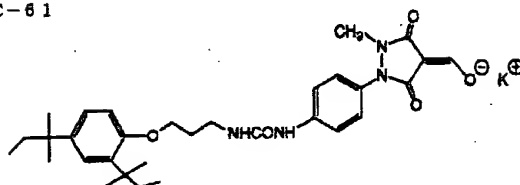
54



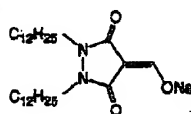
【0170】

* * 【化28】

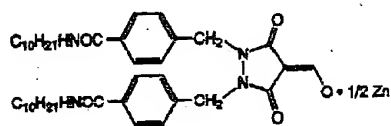
C-61



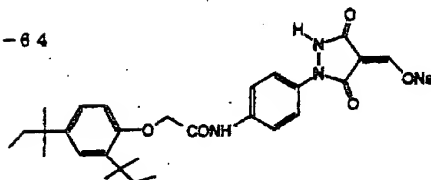
C-62



C-63



C-64



【0171】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、水または適当な有機溶媒、例えばアルコール類（メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール）、ケトン類（アセトン、メチルエチルケトン）、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0172】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフォスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタ

レートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、化合物の粉末を水等の適当な溶媒中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0173】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、支持体に対して画像形成層側のバインダー層、即ち画像形成層あるいはこの層側の他のバインダー層のどの

層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加することが好ましい。

【0174】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物の添加量は、銀1モルに対し $1 \times 10^{-6} \sim 1$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-1}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-1}$ モルが最も好ましい。

【0175】式(1)～式(3)で表される化合物は公知の方法により容易に合成することができるが、例えば、米国特許5545515号、米国特許5635339号、米国特許5654130号、国際特許WO-97/34196号、あるいは特願平9-354107号、特願平9-309813号、特願平9-272002号に記載の方法を参考に合成することができる。

【0176】本発明の式(1)～式(3)で表される化合物は、1種のみ用いても、2種以上を併用しても良い。また上記のもの他に、米国特許5545515号、米国特許5635339号、米国特許5654130号、国際特許WO-97/34196号、米国特許5686228号に記載の化合物、あるいはまた特願平8-279962号、特願平9-228881号、特願平9-273935号、特願平9-354107号、特願平9-309813号、特願平9-296174号、特願平9-282564号、特願平9-272002号、特願平9-272003号、特願平9-332388号に記載された化合物を併用して用いても良い。

【0177】本発明に用いられるヒドラジン系造核剤としては、下記ヒドラジン誘導体が好ましく用いられる。本発明に用いられるヒドラジン誘導体はまた、下記の特許に記載された種々の方法により、合成することができる。

【0178】特公6-77138号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁、4頁に記載の化合物。特公6-93082号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報8頁～18頁に記載の1～38の化合物。特開平6-230497号に記載の一般式(4)、一般式(5)および一般式(6)で表される化合物で、具体的には同公報25頁、26頁に記載の化合物4-1～化合物4-10、28頁～36頁に記載の化合物5-1～5-42、および39頁、40頁に記載の化合物6-1～化合物6-7。特開平6-289520号に記載の一般式(1)および一般式(2)で表される化合物で、具体的には同公報5頁～7頁に記載の化合物1-1)～1-17)および2-1)。特開平6-313936号に記載の(化2)および(化3)で表される化合物で、具体的には同公報6頁～19頁に記載の化合物。特開平6-313951号に記載の(化1)で表される化合物で、具体的には同公報3頁～5頁に記載の化合物。特開平7-5610号に記載の一般式(I)で表される化合物で、具体的には同公報5頁～10頁に記載の化合物I-1～I-38。特開平7-77783号に記載の一般式(II)で表される化合物で、具体的には同公報10頁～27頁に記載の化合物II-1～II-102。特開平7-1044

26号に記載の一般式(H)および一般式(Ha)で表される化合物で、具体的には同公報8頁～15頁に記載の化合物H-1～H-44。特願平7-191007号に記載の、ヒドラジン基の近傍にアニオン性基またはヒドラジンの水素原子と分子内水素結合を形成するノニオン性基を有することを特徴とする化合物で、特に一般式(A)、一般式(B)、一般式(C)、一般式(D)、一般式(E)、一般式(F)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物N-1～N-30。特願平7-191007号に記載の一般式(1)で表される化合物で、具体的には同公報に記載の化合物D-1～D-55。

【0179】さらに1991年3月22日発行の「公知技術(1～207頁)」(アズテック社刊)の25頁から34頁に記載の種々のヒドラジン誘導体。特開昭62-86354号(6頁～7頁)の化合物D-2およびD-39。

【0180】本発明に用いられるヒドラジン系造核剤は、適当な有機溶媒、例えばアルコール類(メタノール、エタノール、プロパノール、フッ素化アルコール)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン)、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルセルソルブなどに溶解して用いることができる。

【0181】また、既によく知られている乳化分散法によって、ジブチルフタレート、トリクレジルフオスフェート、グリセリルトリアセテートあるいはジエチルフタレートなどのオイル、酢酸エチルやシクロヘキサノンなどの補助溶媒を用いて溶解し、機械的に乳化分散物を作製して用いることができる。あるいは固体分散法として知られている方法によって、ヒドラジン誘導体の粉末を水の中にボールミル、コロイドミル、あるいは超音波によって分散し用いることができる。

【0182】本発明に好ましく用いられるヒドラジン系造核剤は、支持体に対して画像形成層側の層、すなわち画像形成層あるいはこの層側の他のバインダー層のどの層に添加してもよいが、画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加することが好ましい。

【0183】本発明に用いられるヒドラジン系造核剤の添加量は、銀1モルに対し $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-2}$ モルが好ましく、 $1 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ モルがより好ましく、 $2 \times 10^{-5} \sim 5 \times 10^{-3}$ モルが最も好ましい。

【0184】また、本発明は超硬調画像形成のために、前記の造核剤とともに硬調化促進剤を併用することができる。例えば、米国特許第5,545,505号に記載のアミン化合物、具体的にはAM-1～AM-5、同5,545,507号に記載のヒドロキサム酸類、具体的にはHA-1～HA-11、同5,545,507号に記載のアクリロニトリル類、具体的にはCN-1～CN-13、同5,558,983号に記載のヒドラジン化合物、具体的にはCA-1～CA-6、特願平8-132836号に記載のオニウム塩類、具体的にはA-1～A-42、B-1～B-27、C-1～C-14などを用いることができる。

【0185】これらの硬調化促進剤の合成方法、添加方

(30)

特開2000-112072

57

法、添加量等は、それぞれの前記引用特許に記載されているように行うことができる。

【0186】本発明には五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩を造核剤と併用して用いることが好ましい。五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としては、メタリン酸(塩)、ピロリン酸(塩)、オルトリン酸(塩)、三リン酸(塩)、四リン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)などである。特に好ましく用いられる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩としてはオルトリン酸(塩)、ヘキサメタリン酸(塩)であり、

【0187】本発明に好ましく用いることができる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩は、少量で所望の効果を発現するという点から画像形成層あるいはそれに隣接するバインダー層に添加する。

【0188】本発明に用いる五酸化二リンが水和してできる酸またはその塩の使用量(感光材料1 m^2 当たりの塗布量)としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、0.1~500 mg/m^2 が好ましく、0.5~100 mg/m^2 がより好ましい。

【0189】本発明の熱現像感光材料には有機銀塩のための還元剤を含むことが好ましい。有機銀塩のための還元剤は、銀イオンを金属銀に還元する任意の物質、好ましくは有機物質であってよい。フェニドン、ハイドロキノンおよびカテコールなどの従来の写真現像剤は有用であるが、ヒンダードフェノール還元剤が好ましい。還元剤は、画像形成層を有する面の銀1モルに対して5~50モル%含まれることが好ましく、10~40モル%で含まれることがさらに好ましい。還元剤の添加層は画像形成層を有する面のいかなる層でも良い。画像形成層以外の層に添加する場合は銀1モルに対して10~50モル%と多めに使用することが好ましい。また、還元剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカササーであってよい。

【0190】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の還元剤が特開昭46-6074号、同47-1238号、同47-33621号、同49-46427号、同49-115540号、同50-14334号、同50-36110号、同50-147711号、同51-32632号、同51-1023721号、同51-32324号、同51-51933号、同52-84727号、同55-108654号、同56-146133号、同57-82828号、同57-82829号、特開平6-3793号、米国特許3,679,426号、同3,751,252号、同3,751,255号、同3,761,270号、同3,782,949号、同3,839,048号、同3,928,686号、同5,464,738号、独国特許2321328号、欧州特許692732号などに開示されている。例えば、フェニルアミドオキシム、2-チエニルアミドオキシムおよび p -フェノキシフェニルアミドオキシムなどのアミドオキシム；例えば4-ヒドロキシ-3,5-ジメトキシベンズアルデヒドアジンなどのア

58

ジン；2,2'-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオニル- β -フェニルヒドラジンとアスコルビン酸との組合せのような脂肪族カルボン酸アリールヒドラジドとアスコルビン酸との組合せ；ポリヒドロキシベンゼンと、ヒドロキシルアミン、レダクトンおよび/またはヒドラジンの組合せ(例えばハイドロキノンと、ビス(エトキシエチル)ヒドロキシルアミン、ピペリジノヘキソースレダクトンまたはホルミル-4-メチルフェニルヒドラジンの組合せなど)；フェニルヒドロキサム酸、 p -ヒドロキシフェニルヒドロキサム酸および β -アリニンヒドロキサム酸などのヒドロキサム酸；アジンとスルホンアミドフェノールとの組合せ(例えば、フェノチアジンと2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールなど)；エチル- α -シアノ-2-メチルフェニルアセテート、エチル- α -シアノフェニルアセテートなどの α -シアノフェニル酢酸誘導体；2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチル、6,6'-ジプロモ-2,2'-ジヒドロキシ-1,1'-ビナフチルおよびビス(2-ヒドロキシ-1-ナフチル)メタンに例示されるようなビス- β -ナフトール；ビス- β -ナフトールと1,3-ジヒドロキシベンゼン誘導体(例えば、2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンまたは2',4'-ジヒドロキシアセトフェノンなど)の組合せ；3-メチル-1-フェニル-5-ピラゾロンなどの、5-ピラゾロン；ジメチルアミノヘキソースレダクトン、アンヒドロジヒドロアミノヘキソースレダクトンおよびアンヒドロジヒドロピペリドンヘキソースレダクトンに例示されるようなレダクトン；2,6-ジクロロ-4-ベンゼンスルホンアミドフェノールおよび p -ベンゼンスルホンアミドフェノールなどのスルホンアミドフェノール還元剤；2-フェニルインダン-1,3-ジオンなど；2,2-ジメチル-7- α -ブチル-6-ヒドロキシクロマンなどのクロマン；2,6-ジメトキシ-3,5-ジカルボエトキシ-1,4-ジヒドロピリジンなどの1,4-ジヒドロピリジン；ビスフェノール(例えば、ビス(2-ヒドロキシ-3- α -ブチル-5-メチルフェニル)メタン、2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、4,4'-エチリデン-ビス(2- α -ブチル-6-メチルフェノール)、1,1'-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5'-トリメチルヘキサンおよび2,2-ビス(3,5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパンなど)；アスコルビン酸誘導体(例えば、パルミチン酸1-アスコルビル、ステアリン酸アスコルビルなど)；ならびにベンジルおよびピアセチルなどのアルデヒドおよびケトン；3-ピラゾリドンおよびある種のインダン-1,3-ジオン；クロマノール(トコフェロールなど)などがある。特に好ましい還元剤としては、ビスフェノール、クロマノールである。

【0191】本発明の還元剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子

分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0192】画像を向上させる「色調剤」として知られる添加剤を含むと光学濃度が高くなることがある。また、色調剤は黒色銀画像を形成させるうえでも有利になることがある。色調剤は画像形成層を有する面に銀1モル当たりの0.1~50% (モル) の量含まれることが好ましく、0.5~20% (モル) 含まれることがさらに好ましい。また、色調剤は現像時のみ有効に機能を持つように誘導化されたいわゆるプレカーサーであってもよい。

【0193】有機銀塩を利用した熱現像感光材料においては広範囲の色調剤が特開昭46-6077号、同47-10282号、同49-5019号、同49-5020号、同49-91215号、同49-91215号、同50-2524号、同50-32927号、同50-67132号、同50-67641号、同50-114217号、同51-3223号、同51-27923号、同52-14788号、同52-99813号、同53-1020号、同53-76020号、同54-156524号、同54-156525号、同61-183642号、特開平4-56848号、特公昭49-10727号、同54-20333号、米国特許3,080,254号、同3,446,648号、同3,782,941号、同4,123,282号、同4,510,236号、英国特許1380795号、ベルギー特許841910号などに開示されている。色調剤の例は、フタルイミドおよびN-ヒドロキシフタルイミド；スクシンイミド、ピラゾリン-5-オン、ならびにキナゾリン、3-フェニル-2-ピラゾリン-5-オン、1-フェニルウラゾール、キナゾリンおよび2,4-チアゾリジンジオンのような環状イミド；ナフタルイミド(例えば、N-ヒドロキシ-1,8-ナフタルイミド)；コバルト錯体(例えば、コバルトヘキサミントリフルオロアセテート)；3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、2,4-ジメルカプトピリミジン、3-メルカプト-4,5-ジフェニル-1,2,4-トリアゾールおよび2,5-ジメルカプト-1,3,4-チアジアゾールに例示されるメルカプトタン；N-(アミノメチル)アリアルジカルボキシイミド、(例えば、(N,N-ジメチルアミノメチル)フタルイミドおよびN,N-(ジメチルアミノメチル)-ナフタレン-2,3-ジカルボキシイミド)；ならびにブロック化ピラゾール、イソチウロニウム誘導体およびある種の光退色剤(例えば、N,N'-ヘキサメチレンビス(1-カルバモイル-3,5-ジメチルピラゾール)、1,8-(3,6-ジアザオクタン)ビス(イソチウロニウムトリフルオロアセテート)および2-トリプロモメチルスルホニル)-(ベンゾチアゾリニリデン)-1-メチルエチリデン)-2-チオ-2,4-オキサゾリジンジオン；フタラジノン、フタラジノン誘導体もしくは金属塩、または4-(1-ナフチル)フタラジノン、6-クロロフタラジノン、5,7-ジメトキシフタラジノンおよび2,3-ジヒドロ-1,4-フタラジンジオンなどの誘導体；フタラジノンとフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；フタラジン、フタラジン誘導体(例えば、4-(1-ナフチル)フタラジン、6-クロロフタラジン、5,7-ジメトキシフタラジン、6-iso

-ブチルフタラジン、6-tert-ブチルフタラジン、5,7-ジメチルフタラジン、および2,3-ジヒドロフタラジンなどの誘導体)もしくは金属塩、；フタラジンおよびその誘導体とフタル酸誘導体(例えば、フタル酸、4-メチルフタル酸、4-ニトロフタル酸およびテトラクロロ無水フタル酸など)との組合せ；キナゾリンジオン、ベンズオキサジンまたはナフトオキサジン誘導体；色調剤としてだけでなくその場でハロゲン化銀生成のためのハライドイオンの源としても機能するロジウム錯体、例えばヘキサクロロロジウム(III)酸アンモニウム、臭化ロジウム、硝酸ロジウムおよびヘキサクロロロジウム(III)酸カリウムなど；無機過酸化化合物および過硫酸塩、例えば、過酸化二硫化アンモニウムおよび過酸化水素；1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオン、8-メチル-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンおよび6-ニトロ-1,3-ベンズオキサジン-2,4-ジオンなどのベンズオキサジン-2,4-ジオン；ピリミジンおよび不斉トリアジン(例えば、2,4-ジヒドロキシピリミジン、2-ヒドロキシ-4-アミノピリミジンなど)、アザウラシル、およびテトラアザベンタレン誘導体(例えば、3,6-ジメルカプト-1,4-ジフェニル-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザベンタレン、および1,4-ジ(オクロロフェニル)-3,6-ジメルカプト-1H,4H-2,3a,5,6a-テトラアザベンタレン)などがある。

【0194】本発明の色調剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0195】本発明のバインダーとしては以下に述べるポリマーラテックスを用いることが好ましい。

【0196】本発明の熱現像感光材料の感光性ハロゲン化銀を含有する画像形成層(感光性層)のうち少なくとも1層は以下に述べるポリマーラテックスを全バインダーの50重量%以上として用いた画像形成層である。(以降この画像形成層を「本発明の画像形成層」、バインダーに用いるポリマーラテックスを「本発明のポリマーラテックス」と表す。)また、ポリマーラテックスは画像形成層だけではなく、保護層やバック層に用いてもよく、特に寸法変化が問題となる印刷用途に本発明の熱現像感光材料を用いる場合には、保護層やバック層にもポリマーラテックスを用いることが好ましい。ただしここで言う「ポリマーラテックス」とは水不溶性疎水性ポリマーが微細な粒子として水溶性の分散媒中に分散したものである。分散状態としてはポリマーが分散媒中に乳化されているもの、乳化重合されたもの、ミセル分散されたもの、あるいはポリマー分子中に部分的に親水的な構造を持ち分子鎖自身が分子状分散したものなどいずれでもよい。なお本発明のポリマーラテックスについては「合成樹脂エマルジョン(奥田平、稲垣寛編集、高分子刊行会

発行(1978))」、「合成ラテックスの応用(杉村孝明、片岡靖男、鈴木聡一、笠原啓司編集、高分子刊行会発行(1993))」、「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」などに記載されている。分散粒子の平均粒径は1~5000nm、より好ましくは5~1000nm程度の範囲が好ましい。分散粒子の粒径分布に関しては特に制限は無く、広い粒径分布を持つものでも単分散の粒径分布を持つものでもよい。

【0197】本発明のポリマーラテックスとしては通常の均一構造のポリマーラテックス以外、いわゆるコア/シェル型のラテックスでもよい。この場合コアとシェルはガラス転移温度を変えると好ましい場合がある。

【0198】本発明のバインダーに好ましく用いるポリマーラテックスのガラス転移温度(T_g)は保護層、バック層と画像形成層とは好ましい範囲が異なる。画像形成層にあっては熱現像時に写真有用素材の拡散を促すため、-30~40℃であることが好ましい。保護層やバック層に用いる場合には種々の機器と接触するために25~70℃のガラス転移温度が好ましい。

【0199】本発明のポリマーラテックスの最低造膜温度(MFT)は-30℃~90℃、より好ましくは0℃~70℃程度が好ましい。最低造膜温度をコントロールするために造膜助剤を添加してもよい。造膜助剤は可塑剤ともよばれポリマーラテックスの最低造膜温度を低下させる有機化合物(通常有機溶剤)で、例えば前述の「合成ラテックスの化学(室井宗一著、高分子刊行会発行(1970))」に記載されている。

【0200】本発明のポリマーラテックスに用いられるポリマー種としてはアクリル樹脂、酢酸ビニル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ゴム系樹脂、塩化ビニル樹脂、塩化ビニリデン樹脂、ポリオレフィン樹脂、またはこれらの共重合体などがある。ポリマーとしては直鎖のポリマーでも枝分かれしたポリマーでも、また架橋されたポリマーでもよい。またポリマーとしては単一のモノマーが重合したいわゆるホモポリマーでもよいし、2種以上のモノマーが重合したコポリマーでもよい。コポリマーの場合はランダムコポリマーでもブロックコポリマーでもよい。ポリマーの分子量は数平均分子量で5000~1000000、好ましくは10000~100000程度が好ましい。分子量が小さすぎるものは画像形成層の力学強度が不十分であり、大きすぎるものは製膜性が悪く好ましくない。

【0201】本発明の熱現像感光材料の画像形成層のバインダーとして用いられるポリマーラテックスの具体例としては以下のようなものがある。メチルメタクリレート/エチルアクリレート/メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/2エチルヘキシルアクリレート/ステレン/アクリル酸コポリマーのラテックス、ステレン/ブタジエン/アクリル酸コポリマーのラテックス、ステレン/ブタジエン/ジビニルベンゼン

／メタクリル酸コポリマーのラテックス、メチルメタクリレート/塩化ビニル/アクリル酸コポリマーのラテックス、塩化ビニリデン/エチルアクリレート/アクリロニトリル/メタクリル酸コポリマーのラテックスなど。また、このようなポリマーは市販もされていて、以下のようなポリマーが利用できる。例えばアクリル樹脂の例として、セビアンA-4635、46583、4601(以上ダイセル化学工業(株)製)、Nipol Lx811、814、821、820、857(以上日本ゼオン(株)製)など、ポリエステル樹脂としては、FINETEX ES650、611、675、850(以上大日本インキ化学(株)製)、WD-size、WMS(以上イーストマンケミカル製)など、ポリウレタン樹脂としてはHYDRAN AP10、20、30、40(以上大日本インキ化学(株)製)など、ゴム系樹脂としてはLACSTAR 7310K、3307B、4700H、7132C(以上大日本インキ化学(株)製)、Nipol Lx416、410、438C、2507、(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニル樹脂としてはG351、G576(以上日本ゼオン(株)製)など、塩化ビニリデン樹脂としてはL502、L513(以上旭化成工業(株)製)、アロンD7020、D504、D5071(以上三井東圧(株)製)など、オレフィン樹脂としてはケミバールS120、SA100(以上三井石油化学(株)製)などを挙げることができる。これらのポリマーは単独で用いてもよいし、必要に応じて2種以上ブレンドして用いてもよい。

【0202】本発明の画像形成層は全バインダーの50重量%以上として上記ポリマーラテックスが用いられるが、70重量%以上として上記ポリマーラテックスが用いられることが好ましい。

【0203】本発明の画像形成層には必要に応じて全バインダーの50重量%以下の範囲でゼラチン、ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロースなどの親水性ポリマーを添加してもよい。これらの親水性ポリマーの添加量は画像形成層の全バインダーの30重量%以下、さらには15重量%以下が好ましい。

【0204】本発明の画像形成層は水系の塗布液を塗布後乾燥して調製することが好ましい。ただし、ここで言う「水系」とは塗布液の溶媒(分散媒)の60重量%以上が水であることをいう。塗布液の水以外の成分はメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ジメチルホルムアミド、酢酸エチルなどの水混和性の有機溶媒を用いることができる。具体的な溶媒組成の例としては水のほか、以下のようなものがある。水/メタノール=90/10、水/メタノール=70/30、水/エタノール=90/10、水/イソプロパノール=90/10、水/ジメチルホルムアミド=95/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=80/15/5、水/メタノール/ジメチルホルムアミド=90/5/5。(ただし数字は重量%を表す。)

【0205】本発明の画像形成層は全バインダー量は0.2~30g/m²、より好ましくは1~15m²の範囲が好ましい。本発明の画像形成層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0206】本発明における増感色素としてはハロゲン化銀粒子に吸着した際、所望の波長領域でハロゲン化銀粒子を分光増感できるものであればいかなるものでもよい。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、オキシノール色素、ヘミオキシノール色素等を用いることができる。本発明に使用される有用な増感色素は例えばRESEARCH DISCLOSURE Item17643IV-A項(1978年12月p.23)、同Item1831X項(1979年8月p.437)に記載もしくは引用された文献に記載されている。特に各種レーザーイメージャー、スキャナー、イメージセッターや製版カメラの光源の分光特性に適した分光感度を有する増感色素を有利に選択することができる。

【0207】赤色光への分光増感の例としては、He-Neレーザー、赤色半導体レーザーやLEDなどのいわゆる赤色光源に対しては、特開昭54-18726号に記載のI-1からI-38の化合物、特開平6-75322号に記載のI-1からI-35の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物、特公昭55-39818号に記載の色素1から20、特開昭62-284343号に記載のI-1からI-37の化合物および特開平7-287338号に記載のI-1からI-34の化合物などが有利に選択される。

【0208】750~1400nmの波長領域の半導体レーザー光源に対しては、シアニン、メロシアニン、スチリル、ヘミシアニン、オキシノール、ヘミオキシノールおよびキサンテン色素を含む種々の既知の色素により、スペクトル的に有利に増感させることができる。有用なシアニン色素は、例えば、チアゾリン核、オキサゾリン核、ピロリン核、ピリジン核、オキサゾール核、チアゾール核、セリナゾール核およびイミダゾール核などの塩基性核を有するシアニン色素である。有用なメロシアニン染料で好ましいものは、上記の塩基性核に加えて、チオヒダントイン核、ローダニン核、オキサゾリジンジオン核、チアゾリンジオン核、バルビツール酸核、チアゾリノン核、マロノニトリル核およびピラゾロン核などの酸性核も含む。上記のシアニンおよびメロシアニン色素において、イミノ基またはカルボキシル基を有するものが特に効果的である。例えば、米国特許3,761,279号、同3,719,495号、同3,877,943号、英国特許1,466,201号、同1,469,117号、同1,422,057号、特公平3-10391号、同6-52387号、特開平5-341432号、同6-194781号、同6-301141号に記載されたような既知の色素から適当に選択してよい。

【0209】本発明に用いられる色素の構造として特に

好ましいものは、チオエーテル結合含有置換基を有するシアニン色素(例としては特開昭62-58239号、同3-138638号、同3-138642号、同4-255840号、同5-72659号、同5-72661号、同6-222491号、同2-230506号、同6-258757号、同6-317868号、同6-324425号、特表平7-500926号、米国特許5,541,054号に記載された色素)、カルボン酸基を有する色素(例としては特開平3-163440号、6-301141号、米国特許5,441,899号に記載された色素)、メロシアニン色素、多核メロシアニン色素や多核シアニン色素(特開昭47-6329号、同49-105524号、同51-127719号、同52-80829号、同54-61517号、同59-214846号、同60-6750号、同63-159841号、特開平6-35109号、同6-58381号、同7-146537号、同7-146537号、特表平55-50111号、英国特許1,467,638号、米国特許5,281,515号に記載された色素)が挙げられる。

【0210】また、J-bandを形成する色素として米国特許5,510,236号、同3,871,887号の実施例5記載の色素、特開平2-96131号、特開昭59-48753号が開示されており、本発明に好ましく用いることができる。

【0211】これらの増感色素は単独に用いてもよく、2種以上組合せて用いてもよい。増感色素の組合せは特に、強色増感の目的でしばしば用いられる。増感色素とともに、それ自身分光増感作用をもたない色素あるいは可視光を実質的に吸収しない物質であって、強色増感を示す物質を乳剤中に含んでもよい。有用な増感色素、強色増感を示す色素の組合せおよび強色増感を示す物質はResearch Disclosure176巻17643(1978年12月発行)第23頁IVのJ項、あるいは特公昭49-25500号、同43-4933号、特開昭59-19032号、同59-192242号等に記載されている。

【0212】増感色素をハロゲン化銀乳剤中に添加させるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、あるいは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2,2,3,3-テトラフルオロプロパノール、2,2,2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、N,N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。

【0213】また、米国特許3,469,987号明細書等を開示されているように、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、この溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23389号、同44-27555号、同57-22091号等を開示されているように、色素を酸に溶解し、この溶液を乳剤中に添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液として乳剤中へ添加する方法、米国特許3,822,135号、同4,006,025号明細書等を開示されているように界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中に添加する方法、特開昭53-102733号、同58-105141号に開示さ

れているように親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中に添加する方法、特開昭51-74624号に開示されているように、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、この溶液を乳剤中へ添加する方法を用いることもできる。また、溶解に超音波を用いることもできる。

【0214】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用であることが認められている乳剤調製のいかなる工程中であつてもよい。例えば米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等の明細書に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程または／および脱塩前の時期、脱塩工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号等の明細書に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後、塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならばいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等の明細書に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせ、例えば粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後に分けて、化学熟成の前または工程中と完了後に分けるなどして分割して添加してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類を変えて添加してもよい。

【0215】本発明における増感色素の使用量としては感度やカブリなどの性能に合わせて所望の量でよいが、感光性層のハロゲン化銀1モル当たり 10^{-6} ～1モルが好ましく、 10^{-4} ～ 10^{-1} モルがさらに好ましい。

【0216】本発明におけるハロゲン化銀乳剤または／および有機銀塩は、カブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体によって、付加的なカブリの生成に対して更に保護され、在庫貯蔵中における感度の低下に対して安定化することができる。単独または組合せて使用することができる適当なカブリ防止剤、安定剤および安定剤前駆体は、米国特許第2,131,038号および同第2,694,716号に記載のチアゾニウム塩、米国特許第2,886,437号および同第2,444,605号に記載のアザインデン、米国特許第2,728,663号に記載の水銀塩、米国特許第3,287,135号に記載のウラゾール、米国特許第3,235,652号に記載のスルホカテコール、英国特許第623,448号に記載のオキシム、ニトロン、ニトロインダゾール、米国特許第2,839,405号に記載の多価金属塩、米国特許第3,220,839号に記載のテウロニウム塩、ならびに米国特許第2,566,263号および同第2,597,915号に記載のバラジウム、白金および金塩、米国特許第4,108,665号および同第4,442,202号に記載のハロゲン置換有機化合物、米国特許第4,128,557号および同第4,137,079号、第4,138,365号および同第4,459,350号に記載のトリアジンならびに米国特許第4,41

1,985号に記載のリン化合物などがある。

【0217】本発明に好ましく用いられるカブリ防止剤は有機ハロゲン化合物であり、例えば、特開昭50-119624号、同50-120328号、同51-121332号、同54-58022号、同56-70543号、同56-99335号、同59-90842号、同61-129642号、同62-129845号、特開平6-208191号、同7-5621号、同7-2781号、同8-15809号、米国特許第5,340,712号、同5,369,000号、同5,464,737号に開示されているような化合物が挙げられる。

【0218】本発明のカブリ防止剤は、溶液、粉末、固体微粒子分散物などいかなる方法で添加してもよい。固体微粒子分散は公知の微細化手段(例えば、ボールミル、振動ボールミル、サンドミル、コロイドミル、ジェットミル、ローラーミルなど)で行われる。また、固体微粒子分散する際に分散助剤を用いてもよい。

【0219】本発明を実施するために必要ではないが、乳剤層にカブリ防止剤として水銀(II)塩を加えることが有利なことがある。この目的に好ましい水銀(II)塩は、酢酸水銀および臭化水銀である。本発明に使用する水銀の添加量としては、塗布された銀1モル当たり好ましくは 1×10^{-9} モル～ 1×10^{-3} モル、さらに好ましくは 1×10^{-8} モル～ 1×10^{-4} モルの範囲である。

【0220】本発明における熱現象感光材料は高感度化やカブリ防止を目的として安息香酸類を含有してもよい。本発明の安息香酸類はいかなる安息香酸誘導体でもよいが、好ましい構造の例としては、米国特許4,784,939号、同4,152,160号、特願平8-151242号、同8-151241号、同8-98051号などに記載の化合物が挙げられる。本発明の安息香酸類は感光材料のいかなる部位に添加してもよいが、添加層としては感光性層を有する面の層に添加することが好ましく、有機銀塩含有層に添加することがさらに好ましい。本発明の安息香酸類の添加時期としては塗布液調製のいかなる工程で行ってもよく、有機銀塩含有層に添加する場合は有機銀塩調製時から塗布液調製のいかなる工程でもよいが有機銀塩調製後から塗布直前が好ましい。本発明の安息香酸類の添加法としては粉末、溶液、微粒子分散物などいかなる方法で行ってもよい。また、増感色素、還元剤、色調剤など他の添加物と混合した溶液として添加してもよい。本発明の安息香酸類の添加量としてはいかなる量でもよいが、銀1モル当たり 1×10^{-6} モル以上2モル以下が好ましく、 1×10^{-3} モル以上0.5モル以下がさらに好ましい。

【0221】本発明には現像を抑制あるいは促進させ現像を制御するため、分光増感効率を向上させるため、現像前後の保存性を向上させるためなどにメルカプト化合物、ジスルフィド化合物、チオン化合物を含有させることができる。

【0222】本発明にメルカプト化合物を使用する場合、いかなる構造のものでもよいが、 $Ar-SM'$ 、 $Ar-S-S-Ar$ で表されるものが好ましい。式中、 M' は水素原子また

(35)

特開2000-112072

67

はアルカリ金属原子であり、Arは1個以上の窒素、イオウ、酸素、セレンウムまたはテルリウム原子を有する芳香環または縮合芳香環である。好ましくは、複素芳香環はベンズイミダゾール、ナフスイミダゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ベンズオキサゾール、ナフスオキサゾール、ベンゾセリナゾール、ベンゾテルラゾール、イミダゾール、オキサゾール、ピラゾール、トリアゾール、チアジアゾール、テトラゾール、トリアジン、ピリミジン、ピリダジン、ピラジン、ピリジン、プリン、キノリンまたはキナゾリノンである。この複素芳香環は、例えば、ハロゲン(例えば、BrおよびCl)、ヒドロキシ、アミノ、カルボキシ、アルキル(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)、アルコキシ(例えば、1個以上の炭素原子、好ましくは1~4個の炭素原子を有するもの)およびアリール(置換基を有していてもよい)からなる置換基群から選択されるものを有してもよい。メルカプト置換複素芳香族化合物としては、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メルカプト-5-メチルベンズイミダゾール、6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール、2,2'-ジチオビス-ベンゾチアゾール、3-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4,5-ジフェニル-2-イミダゾールチオール、2-メルカプトイミダゾール、1-エチル-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトキノリン、8-メルカプトプリン、2-メルカプト-4(3R)-キナゾリノン、7-トリフルオロメチル-4-キノリンチオール、2,3,5,6-テトラクロロ-4-ピリジンチオール、4-アミノ-6-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジンモノヒドレート、2-アミノ-5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール、3-アミノ-5-メルカプト-1,2,4-トリアゾール、4-ヒドロキシ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプトピリミジン、4,6-ジアミノ-2-メルカプトピリミジン、2-メルカプト-4-メチルピリミジンヒドロクロリド、3-メルカプト-5-フェニル-1,2,4-トリアゾール、1-フェニル-5-メルカプトテトラゾール、3-(5-メルカプトテトラゾール)-ベンゼンスルホン酸ナトリウム、N-メチル-N'-(3-(5-メルカプトテトラゾール)フェニル)ウレア、2-メルカプト-4-フェニルオキサゾールなどが挙げられるが、本発明はこれらに限定されない。

【0223】これらのメルカプト化合物の添加量としては乳剤層中に銀1モル当たり0.0001~1.0モルの範囲が好ましく、さらに好ましくは、銀の1モル当たり0.001~0.3モルの量である。

【0224】本発明における感光性層には、可塑剤および潤滑剤として多価アルコール(例えば、米国特許第2,960,404号に記載された種類のグリセリンおよびジオール)、米国特許第2,588,765号および同第3,121,060号に記載の脂肪酸またはエステル、英国特許第955,061号に記載のシリコン樹脂などを用いることができる。

68

【0225】本発明においては、画像形成層上に保護層を設けることが好ましく、保護層のバインダーとしては、前述のように、ガラス転移温度が25℃以上70℃以下のポリマーのラテックスを用いることが好ましい。この場合保護層の全バインダーの50重量%以上、好ましくは70重量%以上として前述のポリマーラテックスを用いることが好ましい。本発明ではこのような保護層を少なくとも1層設けることが好ましい。このような保護層のバインダー構成や塗設方法等については画像形成層と同様である。保護層用のポリマーラテックスとしてはアクリル系、スチレン系、アクリル/スチレン系、塩化ビニル系、塩化ビニリデン系のポリマーラテックスが好ましく用いられ、具体的にはアクリル樹脂系のVONCORT R3370、4280、Nipol Lx857、メチル(メタ)アクリレート/2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート/ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート/スチレン/(メタ)アクリル酸コポリマー、塩化ビニル樹脂のNipol G576、塩化ビニリデン樹脂のアロンD5071が好ましく用いられる。

【0226】本発明に用いられる保護層用の全バインダー量は0.2~5.0g/m²、より好ましくは0.5~4.0g/m²の範囲である。

【0227】本発明の表面保護層としては、いかなる付着防止材料を使用してもよい。付着防止材料の例としては、ワックス、シリカ粒子、スチレン含有エラストマー性ブロックコポリマー(例えば、スチレン-ブタジエン-スチレン、スチレン-イソブレン-スチレン)、酢酸セルロース、セルロースアセテートブチレート、セルロースプロピオネートやこれらの混合物などがある。また、表面保護層には架橋のための架橋剤、塗布性改良のための界面活性剤などを添加してもよい。

【0228】本発明における画像形成層もしくは画像形成層の保護層には、米国特許第3,253,921号、同第2,274,782号、同第2,527,583号および同第2,956,879号に記載されているような光吸収物質およびフィルタース染料を使用することができる。また、例えば米国特許第3,282,689号に記載のように染料を媒染することができる。フィルタース染料の使用量としては露光波長での吸光度が0.1~3が好ましく、0.2~1.5が特に好ましい。

【0229】本発明の感光性層には色調改良、イラジエーション防止の観点から各種染料や顔料を用いることができる。本発明の感光性層に用いる染料および顔料はいかなるものでもよいが、例えばカラーインデックス記載の顔料や染料があり、具体的にはピラゾロアゾール染料、アントラキノン染料、アゾ染料、アゾメチン染料、オキシノール染料、カルボシアニン染料、ステリル染料、トリフェニルメタン染料、インドアニリン染料、インドフェノール染料、フタロシアニンをはじめとする有機顔料、無機顔料などが挙げられる。本発明に用いられる好ましい染料としてはアントラキノン染料(例えば特

開平5-341441号記載の化合物1~9、特開平5-165147号記載の化合物3-6~18および3-23~38など)、アゾメチン染料(特開平5-341441号記載の化合物17~47など)、インドアニリン染料(例えば特開平5-289227号記載の化合物11~19、特開平5-341441号記載の化合物47、特開平5-165147号記載の化合物2-10~11など)およびアゾ染料(特開平5-341441号記載の化合物10~16)が挙げられる。これらの染料の添加法としては、溶液、乳化物、固体微粒子分散物、高分子媒染剤に媒染された状態などいかなる方法でも良い。これらの化合物の使用量は目的の吸収量によって決められるが、一般的に感材1m²当たり1×10⁻⁶g以上1g以下の範囲で用いることが好ましい。

【0230】本発明における熱現像写真感光性材料は、支持体の一方の側に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤を含む感光性層を有し、他方の側にバック層を有する、いわゆる片面感光材料であることが好ましい。

【0231】本発明においてバック層は、所望の範囲での最大吸収が約0.3以上2.0以下であることが好ましい。所望の範囲が750~1400nmである場合には、750~360nmにおいての光学濃度が0.005以上0.5未満であることが好ましく、さらに好ましくは0.001以上0.3未満の光学濃度を有するハレーション防止層であることが好ましい。所望の範囲が750nm以下である場合には、画像形成前の所望範囲の最大吸収が0.3以上2.0以下であり、さらに画像形成後の360~750nmの光学濃度が0.005以上0.3未満になるようなハレーション防止層であることが好ましい。画像形成後の光学濃度を上記の範囲に下げる方法としては特に制限はないが、例えばベルギー特許第733,706号に記載されたように染料による濃度を加熱による消色で低下させる方法、特開昭54-17833号に記載の光照射による消色で濃度を低下させる方法等が挙げられる。

【0232】本発明でハレーション防止染料を使用する場合、該染料は所望の範囲で目的の吸収を有し、処理後に可視領域での吸収が充分少なく、上記バック層の好ましい吸光度スペクトルの形状が得られればいかなる化合物でも良い。例えば以下に挙げるものが開示されているが本発明はこれに限定されるものではない。単独の染料としては特開昭59-56458号、特開平2-216140号、同7-13295号、同7-11432号、米国特許5,380,635号記載、特開平2-68539号公報第13頁左下欄1行目から同第14頁左下欄9行目、同3-24539号公報第14頁左下欄から同第16頁右下欄記載の化合物があり、処理で消色する染料としては特開昭52-139136号、同53-132334号、同56-501480号、同57-16060号、同57-68831号、同57-101835号、同59-182436号、特開平7-36145号、同7-199409号、特公昭48-33692号、同50-16648号、特公平2-41734号、米国特許4,088,497号、同4,283,487号、同4,548,896号、同5,187,049号がある。

【0233】本発明においてバック層の好適なバインダーは透明または半透明で、一般に無色であり、天然ポリ

マー合成樹脂やポリマーおよびコポリマー、その他フィルムを形成する媒体、例えば：ゼラチン、アラビアゴム、ポリ(ビニルアルコール)、ヒドロキシエチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートブチレート、ポリ(ビニルピロリドン)、カゼイン、デンプン、ポリ(アクリル酸)、ポリ(メチルメタクリル酸)、ポリ(塩化ビニル)、ポリ(メタクリル酸)、コポリ(スチレン-無水マレイン酸)、コポリ(スチレン-アクリロニトリル)、コポリ(スチレン-ブタジエン)、ポリ(ビニルアセタール)類(例えば、ポリ(ビニルホルマール)およびポリ(ビニルブチラール))、ポリ(エステル)類、ポリ(ウレタン)類、フェノキシ樹脂、ポリ(塩化ビニリデン)、ポリ(エポキシド)類、ポリ(カーボネート)類、ポリ(ビニルアセテート)、セルロースエステル類、ポリ(アミド)類がある。バインダーは水または有機溶媒またはエマルジョンから被覆形成してもよい。

【0234】本発明における片面感光材料は、搬送性改良のために感光性乳剤層の表面保護層および/またはバック層またはバック層の表面保護層にマット剤を添加しても良い。マット剤は、一般に水に不溶性の有機または無機化合物の微粒子である。マット剤としては任意のものを使用でき、例えば米国特許第1,939,213号、同2,701,245号、同2,322,037号、同3,262,782号、同3,539,344号、同3,767,448号等の各明細書に記載の有機マット剤、同1,260,772号、同2,192,241号、同3,257,206号、同3,370,951号、同3,523,022号、同3,769,020号等の各明細書に記載の無機マット剤など当業界で良く知られたものを用いることができる。例えば具体的にはマット剤として用いることのできる有機化合物の例としては、水分散性ビニル重合体の例としてポリメチルアクリレート、ポリメチルメタクリレート、ポリアクリロニトリル、アクリロニトリル- α -メチルスチレン共重合体、ポリスチレン、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体、ポリビニルアセテート、ポリエチレンカーボネート、ポリテトラフルオロエチレンなど、セルロース誘導体の例としてはメチルセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセテートプロピオネートなど、澱粉誘導体の例としてカルボキシ澱粉、カルボキシニトロフェニル澱粉、尿素-ホルムアルデヒド-澱粉反応物など、公知の硬化剤で硬化したゼラチンおよびコアセルバート硬化して微少カプセル中空粒体とした硬化ゼラチンなど好ましく用いることができる。無機化合物の例としては二酸化珪素、二酸化チタン、二酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、公知の方法で減感した塩化銀、同じく臭化銀、ガラス、珪藻土などを好ましく用いることができる。上記のマット剤は必要に応じて異なる種類の物質を混合して用いることができる。マット剤の大きさ、形状に特に限定はなく、任意の粒径のものをを用いることができる。本発明の実施に際しては0.1 μ m~30 μ mの粒径のものをを用いるのが好ましい。ま

(37)

特開2000-112072

71

た、マット剤の粒径分布は狭くても広くても良い。一方、マット剤は感材のヘイズ、表面光沢に大きく影響することから、マット剤作製時あるいは複数のマット剤の混合により、粒径、形状および粒径分布を必要に応じた状態にすることが好ましい。

【0235】本発明においてバック層にマット剤を添加するのは好ましい態様であり、バック層のマット度としてはベック平滑度が1200秒以下10秒以上が好ましく、さらに好ましくは700秒以下50秒以上である。

【0236】本発明において、マット剤は感光材料の最外表面層もしくは最外表面層として機能する層、あるいは外表面に近い層に含有されるのが好ましく、またいわゆる保護層として作用する層に含有されることが好ましい。また、乳剤面保護層のマット度は星屑故障が生じなければいかなるでも良いが、ベック平滑度が500秒以上10,000秒以下が好ましく、特に500秒以上2,000秒以下が好ましい。

【0237】本発明に用いる熱現像写真用乳剤は、支持体上に一またはそれ以上の層で構成される。一層の構成は有機銀塩、ハロゲン化銀、現像剤およびバインダー、ならびに色調剤、被覆助剤および他の補助剤などの所望による追加の材料を含まなければならない。二層の構成は、第1乳剤層(通常は支持体に隣接した層)中に有機銀塩およびハロゲン化銀を含み、第2層または両層中にいくつかの他の成分を含まなければならない。しかし、全ての成分を含む単一乳剤層および保護トップコートを含んでなる二層の構成も考えられる。多色感光性熱現像写真材料の構成は、各色についてこれらの二層の組合せを含んでよく、また、米国特許第4,708,928号に記載されているように単一層内に全ての成分を含んでいてもよい。多染料多色感光性熱現像写真材料の場合、各乳剤層は、一般に、米国特許第4,460,681号に記載されているように、各乳剤層(感光性層)の間に官能性もしくは非官能性のバリアー層を使用することにより、互いに区別されて保持される。

【0238】米国特許第4,460,681号および同第4,374,921号に示されるような裏面抵抗性加熱層(backside resistive heating layer)を感光性熱現像写真画像系に使用することもできる。

【0239】本発明の感光性層、保護層、バック層など各層には硬膜剤を用いても良い。硬膜剤の例としては、米国特許第4,281,060号、特開平6-208193号などに記載されているポリイソシアネート類、米国特許第4,791,042号などに記載されているエポキシ化合物類、特開昭62-89048号などに記載されているビニルスルホン系化合物類などが用いられる。

【0240】本発明には塗布性、帯電改良などを目的として界面活性剤を用いても良い。界面活性剤の例としては、ノニオン系、アニオン系、カチオン系、フッ素系などいかなるものも適宜用いられる。具体的には、特開昭

72

62-170950号、米国特許第5,380,644号などに記載のフッ素系高分子界面活性剤、特開昭60-244945号、特開昭63-188135号などに記載のフッ素系界面活性剤、米国特許第3,885,965号などに記載のポリシロキサン系界面活性剤、特開平6-301140号などに記載のポリアルキレンオキサイドやアニオン系界面活性剤などが挙げられる。

【0241】本発明における熱現像用写真乳剤は、一般的には種々の支持体上に被覆させることができる。典型的な支持体は、ポリエステルフィルム、下塗りポリエステルフィルム、ポリ(エチレンテレフタレート)フィルム、ポリエチレンナフタレートフィルム、硝酸セルロースフィルム、セルロースエステルフィルム、ポリ(ビニルアセタール)フィルム、ポリカーボネートフィルムおよび関連するまたは樹脂状の材料、ならびにガラス、紙、金属などを含む。可撓性基材、特に、バライタおよび/または部分的にアセチル化された α -オレフィンポリマー、特にポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-ブテンコポリマーなどの炭素数2~10の α -オレフィンのポリマーによりコートされた支持体が、典型的に用いられる。該支持体は透明であっても不透明であってもよいが、透明であることが好ましい。これらのうちでも75~200 μ m程度の2軸延伸したポリエチレンテレフタレート(PET)が特に好ましい。

【0242】一方、プラスチックフィルムを80℃以上の処理の熱現像機に通すと一般にフィルムの寸法が伸縮する。処理後の材料を印刷製版用途として使用する場合、この伸縮は精密多色印刷を行う時に重大な問題となる。よって、本発明では二軸延伸時にフィルム中に残存する内部歪みを緩和させ、熱現像中に発生する熱収縮歪みをなくす工夫をした、寸法変化の小さいフィルムを用いることが好ましい。例えば、熱現像用写真乳剤を塗布する前に100℃~210℃の範囲で熱処理したポリエチレンテレフタレートなどが好ましく用いられる。ガラス転移温度の高いものも好ましく、ポリエーテルエチルケトン、ポリスチレン、ポリスルホン、ポリエーテルスルホン、ポリアリレート、ポリカーボネート等が使用できる。

【0243】本発明における熱現像感光材料は、帯電防止のため、例えば、可溶性塩(例えば塩化物、硝酸塩など)、蒸着金属層、米国特許第2,861,056号および同第3,206,312号に記載のようなイオン性ポリマーまたは米国特許第3,428,451号に記載のような不溶性無機塩、特開昭60-252349号、同57-104931号に記載されている酸化スズ微粒子などを含む層を有してもよい。

【0244】本発明における熱現像感光材料を用いてカラー画像を得る方法としては特開平7-13295号10頁左欄43行目から11左欄40行目に記載の方法がある。また、カラー染料画像の安定剤としては英国特許第1,326,889号、米国特許第3,432,300号、同第3,698,909号、同第3,574,627号、同第3,573,050号、同第3,764,337号および

同第4,042,394号に例示されている。

【0245】本発明における熱現像写真乳剤は、浸漬コーティング、エアナイフコーティング、フローコーティングまたは、米国特許第2,681,294号に記載の種類のホッパーを用いる押出コーティングを含む種々のコーティング操作により被覆することができる。所望により、米国特許第2,761,791号および英国特許第837,095号に記載の方法により2層またはそれ以上の層を同時に被覆することができる。

【0246】本発明における熱現像感光材料の中に追加の層、例えば移動塗料画像を受容するための染料受容層、反射印刷が望まれる場合の不透明化層、保護トップコート層および光熱写真技術において既知のプライマー層などを含むことができる。本発明の感光材料はその感材一枚のみで画像形成できることが好ましく、受像層等の画像形成に必要な機能性層が別の感材とならないことが好ましい。

【0247】本発明において、像露光に用いられる露光装置は露光時間が10⁻⁷秒未満の露光が可能な装置であればいずれでもよいが、一般的にはレーザーダイオード Laser Diode (LD)、発光ダイオード Light Emitting Diode (LED) を光源に使用した露光装置が好ましく用いられる。特に、LDは高出力、高解像度の点でより好ましい。これらの光源は目的波長範囲の電磁波スペクトルの光を発生することができるものであればいずれでもよい。例えばLDであれば、色素レーザー、ガスレーザー、固体レーザー、半導体レーザーなどを用いることができる。

【0248】本発明の露光は光源の光ビームをオーバーラップさせて露光し、オーバーラップとは副走査ビッチ幅がビーム径より小さいことをいう。オーバーラップとは例えば、ビーム径をビーム強度の半値幅 (FWHM) で表わしたとき FWHM/副走査ビッチ幅 (オーバーラップ係数) で定量的に表現することができる。

【0249】本発明ではこのオーバーラップ係数が0.2以上 (好ましくは1以下) であることが好ましい。

【0250】本発明に使用する露光装置の光源の走査方式は特に限定はなく、円筒外面走査方式、円筒内面走査方式、平面走査方式などを用いることができる。また、光源のチャンネルは単チャンネルでもマルチチャンネルでもよいが、円筒外面方式の場合にはマルチチャンネルが好ましく用いられる。

【0251】本発明の熱現像感光材料は露光時のヘイズが低く、干渉縞が発生しやすい傾向にある。この干渉縞発生防止技術としては、特開平5-113548号などに開示されているレーザー光を感光材料に対して斜めに入光させる技術や、国際特許WO95/31754号などに開示されているマルチモードレーザーを利用する方法が知られており、これらの技術を用いることが好ましい。

【0252】本発明の画像形成方法の加熱現像工程はい

かなる方法で現像されても良いが、通常イメージワイズに露光した感光材料を昇温して現像される。用いられる熱現像機の好ましい態様としては、熱現像感光材料をヒートローラーやヒートドラムなどの熱源に接触させるタイプとして特公平5-56499号、特許公報第684453号、特開平9-292695号、特開平9-297385号および国際特許WO95/30934号に記載の熱現像機、非接触型のタイプとして特開平7-13294号、国際特許WO97/28489号、同97/28488号および同97/28487号に記載の熱現像機がある。特に好ましい態様としては非接触型の熱現像機である。好ましい現像温度としては80~250℃であり、さらに好ましくは100~140℃である。現像時間としては1~180秒が好ましく、10~80秒がさらに好ましい。

【0253】本発明の熱現像感光材料の熱現像時の寸法変化による処理ムラを防止する方法として、80℃以上115℃未満 (好ましくは113℃以下) の温度で画像が出ないようにして5秒以上加熱した後、110℃以上140℃以下で熱現像して画像形成させる方法 (いわゆる多段階加熱方法) が有効である。

【0254】本発明の熱現像感光材料の熱現像処理に用いられる熱現像機の一構成例を図1に示す。図1は熱現像機の側面図を示したものである。図1の熱現像機は熱現像感光材料10を平面状に矯正および予備加熱しながら加熱部に搬入する搬入ローラー対11 (下部ローラーがヒートローラー) と熱現像後の熱現像後の熱現像感光材料10を平面状に矯正しながら加熱部から搬出する搬出ローラー対12を有する。熱現像感光材料10は搬入ローラー対11から搬出ローラー対12へと搬送される間に熱現像される。この熱現像中の熱現像感光材料10を搬送する搬送手段は画像形成層を有する面が接触する側に複数のローラー13が設置され、その反対側のバック面が接触する側には不織布 (例えばポリフェニレンサルファイトやテフロンから成る) 等が貼り合わされた平滑面14が設置される。熱現像感光材料10は画像形成層を有する面に接触する複数のローラー13の駆動により、バック面は平滑面14の上を滑って搬送される。加熱手段はローラー13の上部および平滑面14の下部に熱現像感光材料10の両面から加熱されるように加熱ヒーター15が設置される。この場合の加熱手段としては板状ヒーター等が挙げられる。ローラー13と平滑面14とのクリアランスは平滑面の部材により異なるが、熱現像感光材料10が搬送できるクリアランスに適宜調整される。好ましくは0~1mmである。

【0255】ローラー13の表面の材質および平滑面14の部材は、高温耐久性があり、熱現像感光材料10の搬送に支障がなければ何でも良いが、ローラー表面の材質はシリコンゴム、平滑面の部材はポリフェニレンサルファイト (PPS) またはテフロン (PTFE) 製の不織布が好ましい。加熱手段としては複数のヒーターを用い、それぞれ加熱温度を自由に設定することが好まし

42.

【０２５６】なお、加熱部は、搬入ローラー対１１を有する予備加熱部Ａと加熱ヒーター１５を備えた熱現像処理部Ｂとで構成されるが、熱現像処理部Ｂの上流の予備加熱部Ａは、熱現像温度よりも低く（例えば１０～３０℃程度低く）、熱現像感光材料１０の支持体のガラス転移温度（Ｔｇ）よりも高い温度で、現像ムラが出ないように設定することが好ましい。

【0257】また、熱現像処理部Bの下流にはガイド板16が設置され、搬出ローラー対12とガイド板16とを有する徐冷部Cが設置される。ガイド板は熱伝導率の低い素材が好ましく、冷却は徐々に行うのが好ましい。

【0258】以上、図示例に従って説明したが、これに限らず、例えば特開平7-13294号に記載のものなど、本発明に用いられる熱現像機は種々の構成のものであってもよい。また、本発明において好ましく用いられる多段加熱方法の場合は、上述のような装置において、加熱温度の異なる熱源を2個以上設置し、連続的に異なる温度で加熱するようにすればよい。

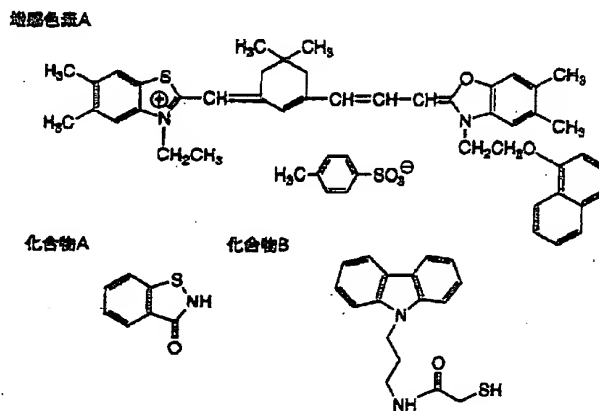
【0259】

【実施例】以下に実施例をもって本発明の効果を説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

＜实施例 1＞

《ハロゲン化銀乳剤の調製》

(乳剤A) 水700mlにフタル化ゼラチン11gおよび臭化カリウム30mg、ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム10mgを溶解して温度40℃にてpHを5.0に合わせた後、硝酸銀18.6



【0263】《有機酸銀分散物の調製》

＜有機電解液A＞アラキン酸6.1g、ベヘン酸37.6g、蒸留水700ml、tert-ブタノール70ml、1N-NaOH水溶液123mlを混合し、75℃で1時間攪拌し反応させ、65℃に降温した。次いで、硝酸銀22gの水溶液112.5mlを45秒かけて添加し、そのまま5分間放置し、30℃に降温した。その後、吸引濾過で固形分を濾別し、固形分を濾水の伝導度が30 $\mu\text{S}/\text{cm}$ になるまで水洗した。こうして得られた固形

* 6gを含む水溶液159mlと臭化カリウムを1モル/リットル ($(\text{NH}_4)_2\text{RhCl}_5(\text{H}_2\text{O})$) を 5×10^{-6} モル/リットルおよび K_3IrCl_6 を 2×10^{-5} モル/リットルで含む水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で6分30秒間かけて添加した。ついで、硝酸銀55.5gを含む水溶液476mlと臭化カリウムを1モル/リットルおよび K_3IrCl_6 を 2×10^{-5} モル/リットルで含むハロゲン塩水溶液をpAg7.7に保ちながらコントロールダブルジェット法で28分30秒間かけて添加した。その後pHを下げて凝集沈降させて脱塩処理をし、化合物Aを0.17g、脱イオンゼラチン（カルシウム含有量として20ppm以下）23.7g加え、pH5.9、pAg8.0に調整した。得られた粒子は平均粒子サイズ $0.08 \mu\text{m}$ 、投影面積変動係数9%、(100)面比率90%の立方体粒子であった。

【0260】 こうして得たハロゲン化銀粒子を60℃に昇温して銀1モル当たりベンゼンチオスルホン酸ナトリウム76 μ モルを添加し、3分後にチオ硫酸ナトリウム154 μ モルを添加して、100分熟成し、4-ヒドロキシ-6-メチル-1, 3, 3a, 7-テトラザインデンを5 \times 10⁻⁴モル加えた後、40℃に降温させた。

【0261】その後、40℃に温度を保ち、ハロゲン化銀1モルに対して 12.8×10^{-4} モルの下記増感色素A、 6.4×10^{-3} モルの化合物Bを攪拌しながら添加し、20分後に30℃に急冷してハロゲン化銀乳剤Aの調製を終了した。

【0262】

【化29】

分は、乾燥させないでウェットケーキとして取り扱い、乾燥固形分100 g相当のウェットケーキに対し、ポリビニルアルコール(商品名:PVA-217)7.5 g および水を添加し、全体量を500 gとしてからホモキサーにて予備分散した。

【0264】次に予備分散済みの原液を分散機(商品名:マイクロフルイダイザ-M-110S-EH、マイクロフルイデックス・インターナショナル・コーポレーション製)で分散する。

(40)

特開2000-112072

78

77

シオン製、G10Zインタクションチャンパー使用)の圧力を1750kg/cm²に調節して、三回処理し、有機酸銀分散物Aを得た。こうして得た有機酸銀分散物に含まれる有機酸銀粒子は平均短径0.04μm、平均長径0.8μm、変動係数30%の針状粒子であった。粒子サイズの測定は、Malvern Instruments Ltd.製MasterSizerXに行った。冷却操作は蛇管式熱交換器をインタクションチャンパーの前後に各々装着し、冷媒の温度を調節することで所望の分散温度に設定した。こうして、ペヘン酸銀含有率85モル%の有機酸銀Aを調製した。

【0265】《1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサンの固体微粒子分散物の調製》1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン20gに対してクラレ(株)製MPポリマーのMP-203を3.0gと水77mlを添加してよく攪拌して、スラリーとして3時間放置した。その後、0.5mmのジルコニアビーズを360g用意してスラリーと一緒に*

バンダー；ラックスター-3307B

(大日本インキ化学工業(株)製；SBRラテックスでガラス転移温度17℃)

1,1-ビス(2-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-3,5,5-トリメチルヘキサン

トリプロモメチルフェニルスルホン

ベンゼンチオスルホン酸ナトリウム

ベンゾトリアゾール

ポリビニルアルコール(クラレ(株)製MP-203)

6-iso-ブチルフラジン

オルトリン酸二水素ナトリウム

式(B)の化合物

造核剤

染料A

ハロゲン化銀乳剤A

pH調節剤

固形分として 406g

固形分として 119g

固形分として 21.6g

0.44g

1.25g

20g

0.10モル

0.13g

表1に記載の種類および量(モル)

表1に記載の種類および量(モル)

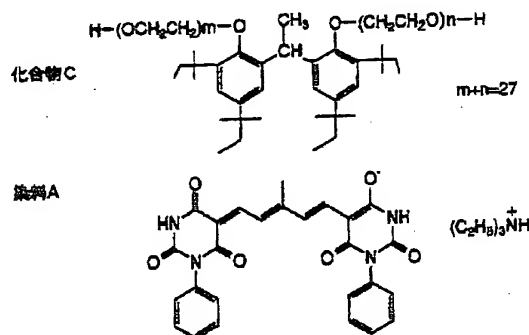
783nmの光学濃度が0.3になる塗布量

Ag量として0.05モル

表1に記載の種類

※ ※【化30】

【0268】



【0269】《乳剤面保護層塗布液の調製》メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸=59

/9/26/5/1 (wt%) のポリマーラテックス(共重合体でガラス転移温度54℃、固形分濃度として44wt%、造膜助剤として化合物Dを15wt%) 102gにH₂Oを加え、カ

(41)

特開2000-112072

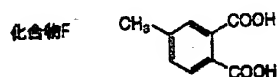
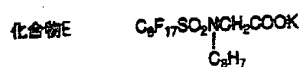
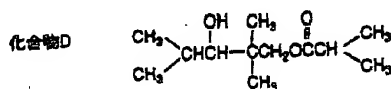
80

79

ルナヴァックス (中京油脂 (株) 製、セロゾール52
4) 30wt%溶液1.89g、化合物E 0.188g、式 (A) の有
機酸化合物 (表1に記載の種類および量)、マツト剤
(ポリスチレン粒子、平均粒径7 μ m) 0.56gおよびポリ
ビニルアルコール (クラレ (株) 製、PVA-235) 0.4gを加
え、さらにH₂Oを加えて、塗布液を調製とした。

【0270】

【化31】



* 【0271】 <バック/下塗り層のついたPET支持体の
作成>

(1) 支持体

テレフタル酸とエチレングリコールを用い、常法に従
い、IV (固有粘度)=0.66 (フェノール/テトラクロロ
エタン=6/4 (重量比) 中25℃で測定) のPETを得
た。これをベレット化した後、130℃で4時間乾燥し、3
00℃で溶融後T型ダイから押し出して急冷し、熱固定後
の膜厚が120 μ mになるような厚みの未延伸フィルムを

10 作成した。

【0272】これを周速の異なるロールを用い、3.3倍
に縦延伸、ついでテンターで4.5倍に横延伸を実施し
た。このときの温度はそれぞれ、110℃、130℃であっ
た。この後、240℃で20秒間熱固定後これと同じ温度で
横方向に4%緩和した。この後、テンターのチャック部を
スリットした後、両端にナール加工を行い、4.8kg/cm²
で巻きとった。このようにして、幅2.4m、長さ3500m、
厚み120 μ mのロールを得た。

* 【0273】

(2) 下塗り層(a)

ポリマーラテックス①

(スチレン/ブタジエン/ヒドロキシエチルメタクリレート

/ジビニルベンゼン=67/30/2.5/0.5 (重量%))

160mg/m²

2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン

4mg/m²マツト剤 (ポリスチレン、平均粒径2.4 μ m)3mg/m²

【0274】

(3) 下塗り層(b)

脱イオン処理ゼラチン

(Ca²⁺含量0.6ppm、ゼリー強度230g)50mg/m²

【0275】

30

(4) 導電層

ジュリマーET-410 (日本純薬 (株) 製)

96mg/m²アルカリ処理ゼラチン (分子量約10000、Ca²⁺含量30ppm)42mg/m²脱イオン処理ゼラチン (Ca²⁺含量0.6ppm)8 mg/m²

化合物A

0.2 mg/m²

ポリオキシエチレンフェニルエーテル

10 mg/m²

スミテックスレジンM-3

(水溶性メラミン化合物、住友化学工業 (株) 製)

18 mg/m²

染料A

783nmの光学濃度が1.2になる塗布量

SnO₂/Sb (9/1重量比、針状微粒子、長軸/短軸=20~30、160mg/m²

石原産業 (株) 製)

マツト剤 (ポリメチルメタクリレート、平均粒径5 μ m)7mg/m²

【0276】

(5) 保護層

ポリマーラテックス②

(メチルメタクリレート/スチレン/2-エチルヘキシルアクリレート/

2-ヒドロキシエチルメタクリレート/アクリル酸

=59/9/26/5/1 (重量%の共重合体))

1000mg/m²

ポリスチレンスルホン酸塩 (分子量1000~5000)

2.6mg/m²

セロゾール524 (中京油脂 (株) 製)

25mg/m²

(42)

特開2000-112072

81

82

スミテックスレジンM-3

(水溶性メラミン化合物、住友化学工業(株)製)

218 mg/m²

【0277】支持体の片側に下塗り層(a)と下塗り層(b)を順次塗布し、それぞれ180℃、4分間乾燥した。ついで、下塗り層(a)と下塗り層(b)を塗布した反対側の面に導電層と保護層を順次塗布し、それぞれ180℃、30秒乾燥してバック／下塗り層のついたPET支持体を作成した。

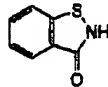
【0278】このようにして作成したバック／下塗り層*

*のついたPET支持体を150℃設定した全長30m熱処理ゾーンに入れ、張力14g/cm²、搬送速度20m/分で自重搬送した。その後、40℃のゾーンに15秒間通し、10kg/cm²の巻き取り張力で巻き取った。

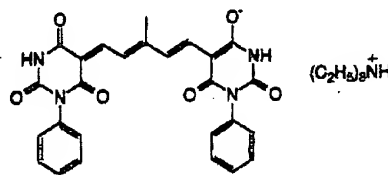
【0279】

【化32】

化合物A



染料A



【0280】《熱現像感光材料の調製》前記下塗り層(a)と下塗り層(b)を塗布した側のPET支持体の下塗り層の上に前記の乳剤層塗布液を塗布銀量1.7g/m²になるように塗布した。さらにその上に、前記乳剤面保護層塗布液をポリマーラテックスの固形分の塗布量が3.0g/m²になるように乳剤塗布液と共に同時重層塗布した。

【0281】《写真性能の評価》

(露光処理)得られた熱現像感光材料を、ビーム径(ビーム強度の1/2のFWHM)12.56μm、レーザー出力50mW、出力波長783nmの半導体レーザーを搭載した単チャンネル円筒内面方式のレーザー露光装置を使用し、ミラーの回転数を変化させることにより露光時間を、出力値を変えることにより露光量を調整し、2×10⁻⁸秒で露光した。この時のオーバーラップ係数0.449にした。

【0282】(熱現像処理)露光済みの熱現像感光材料を図1の熱現像機を用いて、熱現像処理部のローラー表面

材質はシリコンゴム、平滑面はPPS不織布にして予備加熱部90～100℃で5秒、熱現像処理部120℃で20秒間熱現像処理を行った。なお、幅方向の温度精度は±1℃であった。

【0283】(写真性能の評価)得られた画像の評価をマクベスD50濃度計(可視濃度)により行った。測定の結果は、Dmin、Dmax、γ(コントラスト)および網%の変化で評価した。γは露光量の対数を横軸として、濃度0.2と2.5の点を結ぶ直線の傾きで表した。また、保存性の評価については熱現像感光材料を50℃、湿度75%RHに3日保存し、その後で前記の露光と熱現像処理を行い、Dmin、Dmaxを評価した。

【0284】各熱現像感光材料について上記評価を実施した結果を表1に示す。

【0285】

【表1】

表 1

熱現像感光材料	式(A)の化合物 種類	式(B)の化合物 種類	pH調節剤 種類	界面 pH	種類	種類	種類	Dmin	Dmax	7 (アウット)	60℃、75%RH、3日 保存後の仕面 Dmin	Dmax
1	A-2	1.4×10 ⁻⁴	—	—	—	—	—	0.11	0.11	評価できず	0.11	0.11
2	A-2	0.7×10 ⁻⁴	—	—	—	—	—	0.12	1.6	評価できず	0.14	1.6
3	(本発明)	1.4×10 ⁻⁴	—	—	—	—	—	0.14	3.9	7	0.18	4.3
4	(本発明)	1.4×10 ⁻⁴	—	—	—	—	—	0.15	4.4	10	0.18	4.7
5	(本発明)	2.1×10 ⁻⁴	—	—	—	—	—	0.14	4.6	12	0.17	4.7
6	(本発明)	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.14	4.3	9	0.16	4.7
7	(本発明)	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.13	4.3	6	0.13	4.6
8	(本発明)	2.1×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.13	4.5	12	0.13	4.6
9	(本発明)	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.13	4.0	7	0.17	4.6
10	A-2	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.13	3.7	6	0.20	4.6
11	A-2	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.14	3.4	4	0.20	4.6
12	(本発明)	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.13	4.0	7	0.18	4.0
13	(本発明)	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.15	3.8	4	1.0	3.6
14	A-2	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.18	2.3	4	1.5	3.3
15	(本発明)	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.13	4.7	12	0.13	4.7
16	(本発明)	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.13	4.1	8	0.16	4.5
17	A-2	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.14	3.5	4	0.80	4.6
18	(本発明)	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.13	4.3	8	0.14	4.5
19	(本発明)	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.13	4.1	8	0.14	4.4
20	(本発明)	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.14	4.4	10	0.15	4.7
21	(本発明)	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.16	4.1	8	0.16	4.6
22	A-1	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.16	3.5	5	0.25	4.6
23	(本発明)	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.15	4.3	8	0.16	4.6
24	(本発明)	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.16	4.0	7	0.17	4.6
25	A-24	1.4×10 ⁻⁴	B-26	—	—	—	—	0.18	3.5	4	0.23	4.5

【0286】本発明の熱現像感光材料で、Dmin (カブリ) が低く、Dmaxが高かつ保存性の良い性能が得られることがわかる。特に、式(B)の化合物を併用した場合やアンモニアをpH調節剤に使用した場合がさらに良好な結果をもたらすことがわかる。以上より、本発明の効果は明らかである。

【0287】

【発明の効果】本発明によれば、硬調感材としての性能に優れ、保存性が良好となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱現像機の一構成例を示す側面図である。

【符号の説明】

- 10 熱現像感光材料
- 11 搬入ローラー対
- 12 搬出ローラー対
- 13 ローラー
- 14 平滑面
- 15 加熱ヒーター
- 16 ガイド板
- A 予備加熱部
- B 熱現像処理部
- C 徐冷部

(44)

特開2000-112072

【図1】

